

**Stochastické metody řešení
stacionární Schrödingerovy rovnice**
**Stochastic methods for solving the
stationary Schrödinger equation**

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Tomáš Luber

Studijní program:

N2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor:

1103T031 Výpočetní matematika

Téma:

Stochastické metody řešení stacionární Schrödingerovy rovnice
Stochastic methods for solving the stationary Schrödinger equation

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je sestavit a odladit programový balík aplikující kvantové metody Monte Carlo na řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro soustavy mnoha částic. Program bude testován v pilotních výpočtech vazebných energií a rovnovážných struktur soustav mnoha bezstrukturních částic při nulové absolutní teplotě (atomové klastry, zejména iontové klastry argonu a helia).

Postup práce:

1. seznámení se s problematikou a rešerše literatury,
2. sestavení programu implementujícího vybranou kvantovou metodu Monte Carlo,
3. testovací výpočty.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] Hammond B.L., Lester W.A., Reynolds P.J., Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry, World Scientific, Singapore, 1994
- [2] J. Grotendorst, D. Marx, A. Muramatsu Eds., Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, NIC Series #10, Juelich 2002 (<http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume10/volume10.html>)
- [3] manuály k použitým implementacím programovacího jazyka
- [4] <http://www.wikipedia.org>
- [5] speciální časopisecká literatura

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. René Kalus, Ph.D.**

Datum zadání: 01.09.2013

Datum odevzdání: 07.05.2014



doc. RNDr. Jiří Bouchala, Ph.D.
vedoucí katedry



prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.
děkan fakulty

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě 7. května 2014


.....

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. RNDr. Renému Kalusovi, Ph.D za vedení, pomoc a motivaci při práci na této práci, za odhalení a přiblížení zajímavých částí matematiky a fyziky, a za jazykové připomínky k textu. Dále děkuji kolegům goistům Radkovi a Standovi za dlouhodobou a ochotnou pomoc s nástrahami programování o přidruženou infrastrukturou.

Abstrakt

Náplní práce je vytvoření programu, který aplikuje metody variačního Monte Carlo na řešení stacionární Schrödingerovy rovnice ve výpočtu základního rotačně-vibračního stavu systému mnoha částic. Program je napsán ve Fortranu 95, má modulární strukturu a zaručující budoucí rozšiřitelnost a možnost použití pro kvantové systémy mnoha částic. Výpočty jsou provedeny pro nenabitě klastry helia a argonu a získané výsledky jsou porovnány s literaturou. Dále se práce věnuje nabitým klastrům helia, pro které se ukazuje jako nutné zahrnout do vlnových funkcí základního stavu tří- a vícečásticové příspěvky. Teoretická část práce je věnována analýze použitých fyzikálních a matematických předpokladů, které opravňují použití metod variačního Monte Carlo pro řešení stacionární Schrödingerovy rovnice.

Klíčová slova: kvantové Monte Carlo, variační Monte Carlo, atomové klastr, klastry vzácných plynů

Abstract

The content of this work is creation of a program package that employs variational Monte Carlo methods to solve the stationary Schrödinger equation for the ground state of many particle systems. Program is written in Fortran 95 and has a modular structure that guarantees future extensions and applicability in quantum many-particle systems. Calculations are carried out for uncharged clusters of helium and argon compared with literature. Consecutively, charged clusters are discussed and it is shown for them that three and higher many-body terms are needed in trial wave functions to follow the anisotropy of intra-cluster interactions. Theoretical part of this work is dedicated to mathematical and physical grounds that entitle the usage of quantum Monte Carlo methods to solve the stationary Schrödinger equation.

Keywords: quantum Monte Carlo, variational Monte Carlo, atomic clusters, rare gas clusters

Obsah

1	Úvod	5
2	Teoretická část	7
2.1	Kvantová mechanika	7
2.2	Variační princip	17
2.3	Integrace Monte Carlo	20
2.4	Optimalizační algoritmus	25
3	Implementace	27
3.1	Modulová struktura	27
3.2	Definice vztahů mezi moduly	28
3.3	Paralelizace	29
4	Výsledky	31
4.1	Obecné vlastnosti studovaných systémů	31
4.2	Klasy He_n	34
4.3	Klasy Ar_n	35
4.4	Klasy He_n^+	36
5	Závěr	38
6	Reference	39
	Přílohy	40
A	Přílohy	41
A.1	Hlavičky funkcí	41
A.2	Tabulky	43

Seznam tabulek

1	Výsledky helium - článkové hodnoty energie	43
2	Výsledky - helium článkové hodnoty parametrů	43
3	Výsledky helium - vlastní hodnoty hodnoty energie	43
4	Výsledky - vlastní hodnoty parametrů	44
5	Výsledky argon - článkové hodnoty energie	44
6	Výsledky argon- článkové hodnoty parametrů	44
7	Výsledky argon - článkové hodnoty energie	44

Seznam obrázků

1	Schéma závislostí v programu	28
---	--	----

Seznam výpisů zdrojového kódu

1	Modul <code>global_vmc</code>	41
2	Modul <code>random_vmc</code>	41
3	Modul <code>wave</code>	41
4	Modul <code>potencial</code>	42
5	Modul <code>integrace</code>	42
6	Modul <code>evolve</code>	42

1 Úvod

Pro popis jevů, které se dějí na atomové úrovni, je standardně používána kvantová mechanika. V jejím rámci jsme schopni popsat a modelovat většinu jevů a procesů, které jsou v mikrosvětě pozorovatelné (přesněji řečeno takových, při kterých dochází ke změně akce, viz [7], řádově srovnatelné s velikostí Plankovy konstanty), včetně časového vývoje kvantových systémů. Jednou možností popisu časového vývoje v kvantové mechanice je nestacionární Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle,$$

kde $|\psi(t)\rangle$ stavový vektor popisující stav kvantového systému v čase t a \hat{H} je Hamiltonův operátor. Je to evoluční rovnice, ze které lze, při zadané počáteční podmínce, určit stav systému v libovolném čase, tedy dynamiku systému.

K nalezení stacionárních stavů, což jsou v kontextu kvantové mechaniky stavy, pro které se jim odpovídající hustota pravděpodobnosti (kvadrát absolutní hodnoty vlnové funkce, viz dále) s časem nemění, je třeba vyřešit stacionární Schrödingerovu rovnici. Jde o parciální diferenciální rovnici, kterou lze interpretovat jako rovnici pro vlastní čísla Hamiltonova operátoru, jejíž přesná řešení jsou známa jen pro několik akademických případů. Existuje nicméně řada přibližných metod pro řešení. Tyto přibližné metody je možné rozdělit do dvou kategorií, na variační metody a perturbační metody.

Perturbační metody jsou založeny na rozkladu hamiltoniánu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}.$$

Rozklad provádíme tak, aby bylo možné najít přesné řešení pro $\lambda = 0$. Řešení pak hledáme ve tvaru řady

$$|\psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |\phi_i\rangle,$$

kde $|\phi_i\rangle$ jsou řešení pro $\lambda = 0$.

Variační metody jsou založené na minimalizaci funkcionálu energie na vhodně zvolených množinách vlnových funkcí, těmito metodami se budeme dále zabývat. Například v kvantové chemii jsou často používány variační metody, založené na Ritzově variačním principu. Ty lze efektivně využít k výpočtu energie základního stavu kvantověchemického systému.

Systémy, kterými se budeme zabývat budou nabitě a nenabitě klastry vzácných plynů, konkrétně helia a argonu. V rámci těchto systémů pomocí Born-Oppenheimerovy aproximace oddělíme jaderné stupně volnosti od elektronových stupňů volnosti a interakci jader pak modelujeme vhodným potenciálem. Jako interakční potenciály jsou pro tyto klastry používány buď čistě empirické potenciály, dané např. párovým Lennardovým-Jonesovým potenciálem, nebo semiempirické potenciály určené metodami kvantové chemie, které se v současnosti ukazují jako nejspolehlivější. (Kvantovou chemií zde rozumíme tu část kvantové mechaniky, která se zabývá zkoumáním elektronové struktury atomů a molekul.) Budeme chtít určit energii jejich základního jaderného rotačně-vibračního stavu těchto klastrů.

Pro vysoké teploty je pro popis jader dostatečná klasická fyzika, tj. řešení klasických pohybových rovnic. Při nízkých teplotách se začínají projevovat kvantové efekty. Zcela neklasické chování se objevuje pro $T \rightarrow 0$ K, kdy je nutné systémy jader popisovat kvantově. Toto je oblast, v níž leží zájem této práce.

Kvantové částice lze podle jejich vlastností rozdělit na dva typy, bosony a fermiony, jejichž chování je (nejen) při nízkých teplotách odlišné. Bosony mají celočíselný spin, fermiony poločíselný. My se omezíme na bosony. Bosonový charakter totiž mají ta jádra vzácných plynů, která mají sudý počet nukleonů, např. ${}^4_2\text{He}$ nebo ${}^{40}_{18}\text{Ar}$. Jádra vzácných plynů v lichý počtem nukleonů (např. ${}^3_2\text{He}$, ${}^{39}_{18}\text{Ar}$) mají fermionový charakter.

Pro výpočet základního stavu použijeme Ritzův variační princip. Ten je založen na tom, že místo řešení stacionární Schrödingerovy rovnice můžeme základní stav nalézt minimalizací funkcionálu

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{\int E_{\text{loc}}(\mathbf{x}) |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}{\int |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}.$$

Při minimalizaci toho funkcionálu obvykle používáme vhodně zvolené množiny funkcí, pro které předpokládáme, že jsou blízké základnímu stavu. Takto formulovaná úloha vede na problém multimodální optimalizace, tedy optimalizaci funkce, která má více lokálních extrémů. V rámci multimodální optimalizace jsou používány stochastické algoritmy. Z nich jsme pro implementaci vybrali diferenciální evoluci, a to pro její úspěšnost při řešení takovýchto úloh.

K výpočtu hodnot funkcionálu \mathcal{E} je pro složitější systémy, jako je ten námi studovaný, nějaká metoda numerické integrace. Jde o integrály v prostorech vysoké dimenze, integrované funkce jsou navíc lokalizované do malé oblasti. Proto namísto kvadratur použijeme pro integrování Monte Carlo algoritmus.

Práce je rozdělena do tří kapitol. V první kapitole jsou uvedena suma teoretických podkladů pro vlastní výpočty. Její součástí je představení té části kvantové mechaniky, která je pro tuto práci relevantní, matematicky korektní formulace variačního principu pro specifickou třídu hamiltoniánů, Metropolisův algoritmus pro integrování Monte Carlo a diferenciální evoluce pro minimalizaci \mathcal{E} .

Druhá kapitola je věnována popisu vlastní implementace těchto metod ve Fortranu 95. Je představena modulová struktura a rozhraní, které její konstrukcí vzniklo. Explicitně jsou uvedeny ty funkce a subroutiny, které definují rozhraní mezi moduly a schematicky popsána paralelní implementace.

V poslední kapitole uvádíme obecné vlastnosti, společné všem studovaným systémům, které jsou relevantní pro variační princip. A dále výsledky spočtené programem popsaným ve druhé kapitole.

2 Teoretická část

2.1 Kvantová mechanika

V této práci se budeme zabývat pouze nerelativistickou kvantovou mechanikou. V ní, stejně jako v klasické fyzice, hraje čas roli parametru a nemá postavení rovnocenné s prostorovými souřadnicemi.

Nejdříve zde v krátkosti představíme ty z postulátů kvantové mechaniky, které jsou pro tuto práci relevantní. Jejich výčet završíme formulací stacionární Schrödingerovy rovnice a její variační formulací. Právě variační formulace bude výchozím bodem pro použité numerické metody.

Veškeré základní informace o kvantové fyzice zde uvádíme obecně, ilustrační příklady ovšem budeme uvádět pro jednoduchost pro jednočásticové systémy. Specifika vícečásticových systémů, pro které budeme provádět výpočty, budeme diskutovat až v závěru textu této podkapitoly.

Pojmy a značení Potřebujeme rozlišit tři typy vektorů. Polohové vektory z \mathbb{R}^3 , které udávají kartézské souřadnice jedné částice. Vektory z \mathbb{R}^{3N} , které udávají kartézské souřadnice souboru N částic. Stavové vektory, které popisují kvantové stavy studovaného systému.

Polohové vektory z \mathbb{R}^3 budeme značit šipkou. Zápisem \vec{x} budeme rozumět že $\vec{x} \in \mathbb{R}^3$.

Vektory z \mathbb{R}^{3N} budeme psát tučně. Zápisem \mathbf{x} rozumíme že $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{3N}$. Souřadnice vektoru \mathbf{x} uspořádáme tak, že $\mathbf{x} = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$, kde \vec{x}_i je polohový vektor i -té částice.

Pro stavové vektory budeme používat ve fyzice obvyklý braketový zápis, kdy vektory patřící do nějakého Hilbertova prostoru \mathcal{H} budeme zapisovat jako $|\psi\rangle$. Nebude-li řečeno jinak, budeme uvažovat prostory nad \mathbb{C} . Pro $a \in \mathbb{C}$ bude zápis $a|\psi\rangle$ znamenat $a|\psi\rangle$. Nulový vektor budeme pro jednoduchost značit 0.

Skalární součin vektorů $|\psi\rangle$ a $|\varphi\rangle$ budeme zapisovat jako $\langle\psi|\varphi\rangle$. Konvenci pro vytýkání skalárů ze skalárního součinu volíme v souladu s fyzikální literaturou takto

$$\forall \psi, \varphi \in \mathcal{H} \quad \forall a \in \mathbb{C} \quad \langle\psi|a\varphi\rangle = a \langle\psi|\varphi\rangle. \quad (1)$$

Budeme také používat normu na \mathcal{H} generovanou skalárním součinem, tedy

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad |||\psi\rangle|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (2)$$

Pro zjednodušení zápisu budeme místo $|||\psi\rangle||$ psát $||\psi||$.

Prvky z prostoru \mathcal{H}^* , tedy z prostoru spojitých lineárních forem na \mathcal{H} , budeme zapisovat jako $\langle\alpha|$. Vztah mezi formou $\langle\alpha|$ a vektorem $|\alpha\rangle$ je dán

$$\forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad \langle\alpha|(|\psi\rangle) = \langle\alpha|\psi\rangle, \quad (3)$$

kde na levé straně je působení formy $\langle\alpha|$ na vektor $|\psi\rangle$ a na pravé straně skalární součin vektorů $|\alpha\rangle$ a $|\psi\rangle$. Existence a jednoznačnost vektoru $|\alpha\rangle$ odpovídajícího formě $\langle\alpha|$ plyne z Frechét-Rieszovy věty, viz [1].

Symbolem $|\psi\rangle\langle\phi|$ pro libovolné pevné $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$ budeme rozumět zobrazení z \mathcal{H} do \mathcal{H} definované předpisem

$$\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \quad |\psi\rangle\langle\phi|(|\alpha\rangle) = \langle\phi|\alpha\rangle |\psi\rangle. \quad (4)$$

Pod paprskem P , $P \subset \mathcal{H}$, $0 \notin P$ budeme rozumět takovou množinu, že $P \cup \{0\}$ je jednorozměrný podprostor \mathcal{H} . Pro každý paprsek P pak zřejmě platí, že existuje vektor $|\psi\rangle$, $\| |\psi\rangle \| = 1$ takový, že $P = \{a|\psi\rangle \mid a \in \mathbb{C} \setminus \{0\}\}$.

Budeme-li mít dvě lineární zobrazení $f, g : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ s definičními obory D_f , resp. D_g pak jejich komutátorem budeme rozumět zobrazení dané předpisem

$$[f, g](x) = f(g(x)) - g(f(x)) \quad (5)$$

pro všechna x z definičního oboru $D_{[f, g]} = D_f \cap D_g$.

Symbolem δ_{ij} budeme rozumět Kronekerovo delta, tedy

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{pro } i = j, \\ 0, & \text{pro } i \neq j. \end{cases} \quad (6)$$

2.1.1 Kvantové stavy

Stav v kvantové mechanice budeme definovat co „nejpřirozeněji“, v analogii s klasickou mechanikou.

V klasické mechanice známe stav systému v konkrétním čase, pokud známe výsledky měření poloh a hybností všech částic v systému. Což je možné jen tehdy, pokud dokážeme zároveň změřit tyto souřadnice a hybnosti.

Pro kvantové systémy ale platí, že není možné zároveň změřit jak hybnost, tak polohu částice. (Přesněji řečeno i -tou souřadnici hybnosti a i -tou souřadnici polohy.) To budeme muset do definice stavu zahrnout.

O dvou fyzikálních veličinách řekneme, že jsou kompatibilní, pokud je možné je zároveň změřit. Hybnost a poloha jsou právě příkladem nekompatibilních veličin. Příkladem veličiny, která je kompatibilní jak s polohou, tak s hybností částice je její spin. Z tohoto příkladu je také vidět, že kompatibilita veličin není tranzitivní vlastnost. (Jak poloha tak hybnost jsou kompatibilní se spinem, navzájem ale nikoli.) Musíte tedy ještě definovat kompatibilitu množiny veličin.

O množině fyzikálních veličin řekneme, že jsou kompatibilní, pokud jsou všechny po dvou kompatibilní.

O množině kompatibilních fyzikálních veličin řekneme, že je úplná, pokud do ní není možné přidat další veličinu tak, aby vzniklá množina byla kompatibilní.

Poznamenejme, že množin úplných kompatibilních veličin může být více. Příkladem může být již zmíněná částice se spinem. Do jedné množiny bude patřit poloha a spin, do druhé hybnost a spin.

Pro definici stavu v kvantové mechanice tedy klasickou definici pozměníme tak, že řekneme, že stav systému známe, pokud známe výsledky měření úplné kompatibilní množiny fyzikálních veličin.

Vidíme, že takováto definice je silně závislá na měření a na možnosti současného změření veličin. To ostatně není příliš překvapivé, neboť kvantové teorie je vybudovaná tak, aby vystihla právě toto neklasické chování při měření. Měřením a jeho realizací v matematickém popisu kvantové mechaniky se budeme věnovat v jedné z dalších podkapitol.

Stavový prostor Jedním z postulátů kvantové mechaniky je předpoklad, že každému kvantově mechanickému systému odpovídá separabilní Hilbertův prostor nad \mathbb{C} . Budeme ho značit jako \mathcal{H} a nazývat ho jako stavový prostor.

Každému stavu tohoto kvantově mechanického systému odpovídá nějaký paprsek v \mathcal{H} . (Poznamenejme, že nulový prvek v \mathcal{H} neleží v žádném paprsku a tedy ani neodpovídá žádnému stavu.)

Místo s paprsky bude pracovat s vektory, které jim odpovídají. Pro paprsky totiž není přirozeně definováno sčítání ani lineární kombinace.

Stavový prostor \mathcal{H} může mít konečnou i nekonečnou dimenzi. Příkladem konečně dimenzionálního stavového prostoru je \mathbb{C}^2 se standardním skalárním součinem. Tento prostor odpovídá dvouhladinovému systému, realizovanému například spinovými stavy částice se spinem $\frac{1}{2}$.

Příkladem nekonečně dimenzionálního stavového prostoru je $L^2(\mathbb{R}^N)$, opět se standardně definovaným skalárním součinem, který odpovídá například stavům částice v N dimenzionálním prostoru. Standardním skalárním součinem rozumíme skalární součin definovaný pro $\forall f, g \in L^2(\mathbb{R}^N)$ předpisem

$$\langle f | g \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \overline{f(x)} g(x) dx \quad (7)$$

Pro částici v trojrozměrném prostoru je stavovým prostorem $L^2(\mathbb{R}^3)$. Vektorům z funkcionálních stavových prostorů se říká vlnové funkce.

V této práci se budeme zabývat pouze systémy s nekonečně dimenzionálními stavovými prostory. To, který prostor je vhodným stavovým prostorem pro naše konkrétní systémy, specifikujeme později, část v sekci 2.2.2 o variační formulaci a část v sekci 2.1.4 o vícečásticových systémech.

Pravděpodobnostní interpretace Mějme dva stavové vektory $|\psi\rangle$ a $|\phi\rangle$, respektive jim odpovídající paprsky. Pro pravděpodobnostní interpretaci bude užitečná ve fyzice obvykle používaná zkratka „nalézt stav $|\phi\rangle$ ve stavu $|\psi\rangle$ “, kterou rozumíme toto: Výchozí stav $|\phi\rangle$ chápeme podle definice stavu jako výsledek nějakých konkrétních měření. Koncový stav $|\psi\rangle$ je rovněž výsledkem nějakého měření, obecně ovšem pro jiné hodnoty měřených veličin, nebo i jiné měřené veličiny. „Nalezení stavu $|\psi\rangle$ ve stavu $|\phi\rangle$ “ je měření, které má za vstup stav $|\psi\rangle$ a jehož výsledkem je stav $|\phi\rangle$.

Postulujeme, že absolutní hodnota druhé mocniny jejich normalizovaného skalárního součinu

$$p_{\psi\phi} = \frac{|\langle\psi|\phi\rangle|^2}{\|\psi\|^2 \|\phi\|^2} \quad (8)$$

je pravděpodobnost, se kterou nalezneme stav $|\phi\rangle$ ve stavu $|\psi\rangle$. Z definice p je jasné, že nezávisí na volbě vektorů reprezentujících paprsky.

Zřejmě platí, že stav $|\psi\rangle$ s jistotou nalezneme ve stavu $|\psi\rangle$, tedy $p_{\psi\psi} = 1$. Na druhou stranu z vlastností skalárního součinu plyne, že $p_{\psi\phi} = 1$ právě tehdy, když jsou $|\psi\rangle$ a $|\phi\rangle$ lineárně závislé. Což znamená, že leží ve stejném paprsku. Vidíme tedy, že žádné dva různé paprsky nemohou odpovídat stejnému fyzikálnímu stavu.

Pro vlnové funkce ψ a ϕ z $L^2(\mathbb{R}^N)$ pak analogicky platí

$$p_{\psi\phi} = \frac{1}{\|\psi\|^2 \|\phi\|^2} \left| \int_{\mathbb{R}^N} \overline{\psi(\mathbf{x})} \phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right|^2. \quad (9)$$

Budeme-li navíc uvažovat normalizovanou vlnovou funkci, tj. $\|\psi\| = 1$, má veličina

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2 \quad (10)$$

význam hustoty pravděpodobnosti nalezení částice ve stavu odpovídajícímu vlnové funkci ψ v bodě \mathbf{x} .

2.1.2 Operátory a fyzikální veličiny

Dalším z postulátů kvantové mechaniky je předpoklad, že každé fyzikální veličině, kterou lze na daném kvantovém systému měřit, odpovídá lineární samozdružený operátor působící na stavovém prostoru.

Tomu, co je to měření a jak ho formálně podrobně uspokojivě popsat se zde věnovat nebudeme. Podrobná diskuse je uvedena například v [3]. Upřesněme zde pouze, že se nebudeme zabývat měřením jakožto reálným dějem ve fyzikálním světě, ale pouze jeho matematickou formulací. Pro účely této práce nám postačí operacionalistický pohled na měření jako na speciální operaci na stavovém prostoru.

Měříme-li hodnoty fyzikální veličiny L , jediné hodnoty kterých může L nabývat jsou hodnoty ze spektra odpovídajícího operátoru \hat{L} . Pokud jako výsledek měření dostaneme vlastní číslo operátoru, je systém po měření ve stavu daném odpovídajícím vlastním vektorem. Klíčová je ovšem otázka, jakým způsobem jednotlivým fyzikálním veličinám přiřazovat operátory.

Nejprve uvedeme Hamiltonův formalismus klasické fyziky, který budeme potřebovat k zavedení korespondence mezi kvantovou a klasickou fyzikou.

Formalismus klasické fyziky Místo Newtonových rovnic je možno formulovat dynamické rovnice klasické fyziky v Lagrangeově nebo Hamiltonově formalismu, viz [7].

Pro ilustraci uvedeme příklady pro soustavu N hmotných bodů o hmotnostech m_i v poli síly, která má potenciál.

Výchozím pojmem je Lagrangián, definovaný jako

$$L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, t) = T - V, \quad (11)$$

kde $\dot{\mathbf{x}}$ značí rychlost, tedy derivaci \mathbf{x} podle t , T je kinetická energie definovaná jako

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{x}_i^2 \quad (12)$$

a $V = V(\mathbf{x}, t)$ je (zobecněný) potenciál uvažované síly.

Dynamika je pak dána Euler-Lagrangeovými rovnicemi

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0, \quad (13)$$

kde $i \in \{1, \dots, 3N\}$.

V tomto formalismu pak definujeme takzvanou kanonickou hybnost \mathbf{p} jako vektor¹ o složkách

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}, \quad (14)$$

kde $i \in \{1, \dots, 3N\}$.

Pro Hamiltonův formalismus je výchozí Hamiltonova funkce H definovaná jako

$$H = \sum_i^{3N} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \dot{x}_i - L, \quad (15)$$

kde H bereme jako funkci $H(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$. Pro potenciály nezávislé na hybnosti platí $\sum_i^{3N} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \dot{x}_i = 2T$, takže $H = T + V$. Hamiltonova funkce tedy odpovídá energii, vyjádřené jako funkce souřadnic, hybností a času.

Definujme ještě Poissonovu závorku pro funkce kartézských souřadnic a kanonických hybností $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ a $g(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ se spojitými prvními parciálními derivacemi jako

$$\{f, g\} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x_i}. \quad (16)$$

Speciálně platí

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij}. \quad (17)$$

Kvantově-klasická korespondence Jedním z možných postupů je postupovat podle Diracových kvantovacích podmínek viz [3]. Tj. splňují-li tři veličiny a, b, c vztah

$$\{a, b\} = c, \quad (18)$$

pak jim odpovídající operátory na stavovém prostoru musí splňovat

$$[\hat{a}, \hat{b}] = i\hbar \hat{c}, \quad (19)$$

¹Ve skutečnosti je v rámci teoretické mechaniky vhodnější popisovat takto definovanou hybnost jako 1-formu, viz např. [2].

kde \hbar je Planckova konstanta.

Pokud veličiny nemají klasickou obdobu (spin, isospin, apod.) je nutno postupovat jinak. Je nutné vhodně definovat jak stavový prostor, tak odpovídající operátory tak, aby teoreticky spočtené výsledky byly ve shodě s výsledky experimentů.

Funkcím fyzikálních veličin pak přiřadíme funkce operátorů předpisem

$$A(b, c) \mapsto A(\hat{b}, \hat{c}). \quad (20)$$

Významným příkladem je Hamiltonova funkce H a jí odpovídající kvantový operátor, hamiltonián \hat{H} .

Hamiltoniány, kterými se budeme dále zabývat, budou součtem kvadratické funkce hybnosti a obecné funkce polohy.

Poloha a hybnost Poissonova závorka kartézských složek polohy a hybnosti je $\{x_i, p_j\} = \delta_{ij}$, komutátor odpovídajících operátorů tedy musí být

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (21)$$

Lze ukázat, že takovouto komutační relaci není možné realizovat v konečně dimenzionálním prostoru.

Tuto komutační relaci splníme následujícími definicemi \hat{x} a \hat{p} jakožto operátorů na $L^2(\mathbb{R}^3)$. Poznamenejme, že tyto operátory nejsou definované na celém prostoru, ale pouze na jeho husté podmnožině. Detaily jsou k nalezení např. v [4].

Operátor \hat{p}_k je dán předpisem

$$\hat{p}_k\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_k}\psi, \quad (22)$$

kde p_{x_k} je x_k -tá kartézská souřadnice hybnosti. Pro operátor \hat{p} pak platí

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = -i\hbar\nabla\psi. \quad (23)$$

Kartézským souřadnicím přiřazujeme

$$\hat{x}_k\psi = x_k\psi, \quad (24)$$

kde x_k na pravé straně rovnosti je násobení odpovídající souřadnicí.

Veličinám, které jsou v klasickém případě dány jako funkce prostorových souřadnic, podle (20) přiřadíme funkce odpovídajících operátorů, tedy například pro $A = f(x)$

$$\hat{A}\psi = f(\hat{x})\psi = f(x)\psi. \quad (25)$$

U hybnosti nám bude stačit druhá mocnina, operátor $\hat{p}_{x_k}^2$ je složením dvou operátorů p_{x_k} , tedy

$$\hat{p}_{x_k}^2\psi = \hat{p}_{x_k} \circ \hat{p}_{x_k}\psi = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}\psi. \quad (26)$$

Pro $\hat{\mathbf{p}}^2$ pak sečtením jednotlivých členů dostaneme

$$\hat{\mathbf{p}}^2\psi = -\hbar^2\Delta\psi. \quad (27)$$

2.1.3 Schrödingerova rovnice

Mezi všemi operátory kvantové mechaniky má výsadní postavení operátor celkové energie, Hamiltonián \hat{H} . Jeho význam je dvojitý, jednak určuje hodnoty energie, kterých může systém nabývat, jednak je úzce spojen s časovým vývojem kvantových systémů.

Nestacionární Schrödingerova rovnice Časový vývoj je v kvantové teorii popisován zpravidla dvěma ekvivalentními způsoby, buď pomocí evolučního operátoru nebo pomocí nestacionární Schrödingerovy rovnice. Obě z těchto možností je možné vzít za postulát kvantové mechaniky, druhá pak vyplyne jako důsledek. Krátce zde představíme pouze Schrödingerovu rovnici, evoluční operátor je podrobně diskutován v [3] a [4].

Postulujeme tedy, že časový vývoj kvantových stavů je dán nestacionární Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H}(t) |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle, \quad (28)$$

s počáteční podmínkou $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$.

Pro vlnové funkce je tato rovnice realizována jako

$$\hat{H}_x \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (29)$$

kde $\hat{H}_x = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{x}, t)$ značí Hamiltonián jako operátor na vlnových funkcích, tedy na $L^2(\mathbb{R}^{3N})$.

Stacionární Schrödingerova rovnice Pro systémy, kterými se budeme zabývat, platí, že Hamiltonián je dán jako součet kinetické a na čase nezávislé potenciální energie,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}}). \quad (30)$$

Pro reprezentaci na vlnových funkcích máme

$$\hat{H}_x = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{x}). \quad (31)$$

Stacionární Schrödingerova rovnice je rovnice pro vlastní čísla Hamiltoniánu. Tj. hledáme $|\varphi_n\rangle \in \mathcal{H}$, $E_n \in \mathbb{R}$ takové, že

$$\hat{H} |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle. \quad (32)$$

Pro vlnové funkce $\psi \in L(\mathbb{R}^{3N})$ hledáme řešení rovnice

$$\hat{H}_x \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (33)$$

Lze ukázat, že časový vývoj vlastních vektorů Hamiltoniánu je triviální. Řešením nestacionární Schrödingerovy rovnice s počáteční podmínkou $|\varphi_n\rangle$ je vektor $\exp(\frac{E_n t}{i\hbar}) |\varphi_n\rangle$.

2.1.4 Vícečásticové systémy

Kvantové systémy s více částicemi mají obecně odlišný charakter od klasických vícečásticových systému. Zásadní rozdíl je v rozlišitelnosti částic. Než upřesníme, co přesně je myšleno rozlišitelností, zavedeme pojem (ne)identičnosti částic.

Řekneme, že dvě částice jsou neidentické, pokud se liší v hodnotách fyzikálních parametrů, které je charakterizují (typicky hmotnost a elektrický náboj). Pokud jsou všechny tyto parametry stejné, jsou částice identické. Kromě hmotnosti a elektrického náboje mezi fyzikální konstanty určující částice patří například spin.

O dvou částicích řekneme, že jsou rozlišitelné, pokud je od sebe dokážeme rozeznat. To znamená najít nějakou charakteristiku, která je pro částice různá. Neidentické částice jsou tedy zřejmě rozlišitelné. Zbývá ještě prozkoumat rozlišitelnost identických částic.

V klasické fyzice můžeme u každé částice vícečásticového systému změřit její polohu a hybnost. Ty jsou počátečními podmínkami pro pohybové rovnice systému. Vyřešením pohybových rovnic při znalosti počátečních podmínek pro celý systém pak můžeme předpovědět hodnoty poloh a hybností jedné každé částice v libovolném čase. Pro každou částici tedy v principu dostáváme nějakou unikátní trajektorii, závislost polohy a hybnosti na čase. Každé dvě částice tedy můžeme podle těchto unikátních trajektorií rozlišit.

V kvantové fyzice nic takového v důsledku kvantové delokalizace k dispozici nemáme. Rozlišitelné jsou pouze neidentické částice, identické částice jsou principiálně nerozlišitelné.

Matematický podklad Pro matematický popis stavových prostorů vícečásticových budeme potřebovat tenzorový součin separabilních Hilbertových prostorů. Pro dvojici prostorů definujeme jejich tenzorový součin následujícím způsobem podle [4].

Nechť jsou dány Hilbertovy prostory \mathcal{H}_1 a \mathcal{H}_2 . Realizací jejich tenzorového součinu nazveme libovolnou dvojici (\mathcal{H}, φ) , kde \mathcal{H} je Hilbertův prostor a $\varphi : \mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2 \rightarrow \mathcal{H}$ je bilineární zobrazení $\varphi(x, y) = x \otimes y$, které splňuje následující podmínky:

1. Skalární součin splňuje

$$\langle x \otimes y | x' \otimes y' \rangle = \langle x | x' \rangle \langle y | y' \rangle. \quad (34)$$

2. Množina $\{x \otimes y : x \in \mathcal{H}_1, y \in \mathcal{H}_2\}$ je totální v \mathcal{H} , tj. uzávěr jejího lineárního obalu je \mathcal{H} .

V [4] je ukázáno, že až na izomorfismus existuje právě jedna realizace tenzorového součinu. Závislost na konkrétní podobě zobrazení φ tedy lze potlačit a psát jen $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \mathcal{H}$, kde vztah mezi \mathcal{H} , \mathcal{H}_1 a \mathcal{H}_2 je dán definicí výše.

Pro separabilní Hilbertovy prostory navíc platí, že jejich tenzorový součin je rovněž separabilní. Je-li $\{e_n^1\}_{n=0}^\infty$ ortonormální báze \mathcal{H}_1 a $\{e_n^2\}_{n=0}^\infty$ ortonormální báze \mathcal{H}_2 pak množina $\{e_j^1 \otimes e_i^2\}_{i,j=0}^\infty$ je ortonormální báze $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

Také lze ukázat, viz [4], že speciálně platí $L^2(R^k) = L^2(R^m) \otimes L^2(R^n)$, pro $k = m + n$.

Zápisem \mathcal{H}^n budeme značit tenzorový součin n stejných Hilbertových prostorů \mathcal{H} , tedy $\mathcal{H}^2 = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$, $\mathcal{H}^3 = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ atd.

K definování stavových prostorů pro systémy více identických částic budeme potřebovat zavést permutační operátory jako reprezentace grupy permutací na stavových prostorech. Pro jednoduchost je zavedeme pouze pro konečnědimenzionální stavové prostory. V případě nekonečnědimenzionálních stavových prostorů je myšlenka stejná, je však nutné se vypořádat s netriviálními technickými detaily při konstrukci permutačních operátorů. Přesný postup je k dispozici opět v [4].

Grupu permutací n prvků budeme značit \mathcal{S}_n a budeme je chápat jako bijektivní zobrazení množiny $\{i : i \in \mathbb{N}, i \leq n\}$ do sebe. Pro $\pi \in \mathcal{S}_n$ zavedeme značení $\pi_i = \pi(i)$.

Na prostoru \mathcal{H}^n definujeme pro každé $\pi \in \mathcal{S}_n$ operátor $\hat{U}(\pi)$ předpisem

$$\hat{U}(\pi)(e_1 \otimes \dots \otimes e_n) = e_{\pi_1} \otimes \dots \otimes e_{\pi_n}, \quad (35)$$

pro libovolnou n -tici vektorů $\{e_j\}_{j=1}^n$, kde $\forall e_j \in \mathcal{H}$. Lineárním rozšířením pak dostaneme operátor definovaný na celém \mathcal{H}^n . (Pro nekonečně dimenzionální operátory je třeba provést zkonstruovat uzávěr tohoto lineárního rozšíření.)

Zápis $\text{Aut}(V)$, kde V je vektorový prostor, znamená grupu prostých homomorfismů z V do V . Pro dvě permutace π a σ z \mathcal{S}_n pak zřejmě platí

$$\hat{U}(\pi \circ \sigma) = \hat{U}(\pi) \circ \hat{U}(\sigma) \quad (36)$$

a zobrazení $\rho : \mathcal{S}_n \rightarrow \text{Aut}(\mathcal{H}^n)$ definované vztahem

$$\rho(\pi) = \hat{U}(\pi) \quad \text{pro } \forall \pi \in \mathcal{S}_n, \quad (37)$$

kde $\hat{U}(\pi)$ je definováno stejně jako v (35), tedy je homomorfismus. Dodejme, že lze ukázat, že ρ je unitární reprezentace grupy \mathcal{S}_n na \mathcal{H}^n , viz např. [4]. Pro nekonečně dimenzionální prostory by ρ bylo zobrazení do $\mathcal{L}(\mathcal{H}^n)$, tedy do prostoru spojitých lineárních zobrazení z \mathcal{H}^n do \mathcal{H}^n .

Dále na \mathcal{H}^n definujeme symetrizační operátor \hat{S}_n a antisymetrizační operátor \hat{A}_n předpisem

$$\hat{S}_n = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathcal{S}_n} \hat{U}(\pi) \quad (38)$$

$$\hat{A}_n = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathcal{S}_n} \text{sgn}(\pi) \hat{U}(\pi), \quad (39)$$

kde $\text{sgn}(\pi)$ je znaménko permutace π a sumy probíhají přes všechny permutace z \mathcal{S}_n . S využitím (36) a vlastností permutací lze ukázat, že \hat{S}_n a \hat{A}_n jsou projektory. Příným výpočtem pak lze ukázat, že jejich obory hodnot jsou na sebe kolmé, tedy

$$\forall X, Y \in \mathcal{H} : \quad \langle \hat{A}_n X | \hat{S}_n Y \rangle = 0. \quad (40)$$

Lze ukázat, že pro funkce $\Psi(\mathbf{x}) \in L^2(\mathbb{R}^{3N}) = \underbrace{L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes L^2(\mathbb{R}^3)}_{N \text{ krát}}$ platí, že

$$U(\pi)\Psi(\mathbf{x}) = U(\pi)\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}_{\pi_1}, \dots, \vec{x}_{\pi_N}) \quad (41)$$

pro všechna $\pi \in \mathcal{S}_N$ a pro všechny $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \in \mathbb{R}$.

Stavové prostory Mějme dvě neidentické částice a jim odpovídající stavové prostory \mathcal{H}_1 a \mathcal{H}_2 . Stavový prostor \mathcal{H} systému složeného z těchto dvou částic pak definujeme jako $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Pro systém obsahující více než dvě neidentické částice definujeme odpovídající stavový prostor analogicky jako tenzorový součin všech jednočásticových stavových prostorů.

Pro identické, a tedy nerozlišitelné, částice je třeba při definici stavového prostoru rozlišit podle permutační symetrie dva typy částic, fermiony a bosony. Podrobná diskuse tohoto rozdělení a komentář k tomu, že částice je možné podle permutační symetrie rozdělit právě do dvou kategorií je k dispozici v [3]. V rámci kvantové teorie pole lze ukázat, že fermiony mají poločíselný a bosony celočíselný spin.

Pro systém n fermionů definujeme jeho stavový prostor jako $A_n \mathcal{H}^n$, kde \mathcal{H} je stavový prostor jedné částice.

Pro systém n bosonů definujeme jeho stavový prostor jako $S_n \mathcal{H}^n$, kde \mathcal{H} je stavový prostor jedné částice.

Jako příklad uveďme systém N bosonových a fermionových částic v třídímním prostoru. Víme, že jednočásticový stavový prostor pro oba typy částic je $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. N částicový stavový prostor bude podprostorem $L^2(\mathbb{R}^{3N}) = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$. Pro bosonové částice do něj budou patřit právě vlnové funkce Ψ_b splňující

$$\hat{S}_N \Psi_b = \Psi_b, \quad (42)$$

pro fermionové analogicky

$$\hat{A}_N \Psi_f = \Psi_f. \quad (43)$$

Prostor vlnových funkcí splňujících (42) budeme značit S^N , prostor vlnových funkcí splňujících (43) budeme značit A^N .

Z definice symetrizačního a antisymetrizačního operátoru lze s použitím (41) ukázat, že pro libovolnou pevnou transpozici $\pi_t \in S_N$, danou pro pevné i a j vztahy $\pi_i = j$, $\pi_j = i$, $\pi_k = k$ pro $k \notin \{i, j\}$, platí

$$\hat{U}(\pi_t) \Psi_b(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Psi_b(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (44)$$

a

$$\hat{U}(\pi_t) \Psi_f(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi_f(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (45)$$

Tento poznatek můžeme krátce formulovat tak, že bosonové vlnové funkce jsou symetrické vůči záměně částic a fermionové vlnové funkce antisymetrické vůči záměně částic.

Z (44) a (45) je zřejmé, že pro $\forall \Psi \in S^N \cup A^N$ a pro $\forall \pi \in S_n$ platí, že

$$|\hat{U}(\pi) \Psi(\mathbf{x})|^2 = |\Psi(\mathbf{x})|^2. \quad (46)$$

To znamená, že při jakékoli permutaci částic zůstává odpovídající hustota pravděpodobnosti, definovaná vztahem (10), stejná.

Z (40) vyplývá, že

$$\langle \Psi_b | \Psi_f \rangle = 0, \quad (47)$$

pro $\forall \Psi_b \in S^N$ a $\forall \Psi_f \in A^N$. Podle pravděpodobnostní interpretace (8) tohoto skalárního součinu to znamená, že stav systém, případně nějaké jeho části, nemůže měřením přejít z bosonového do fermionového stavu a naopak

2.2 Variační princip

Variační princip jako takový není výhradní záležitostí kvantové mechaniky. Variační formulace se ukazuje jako vhodná jak pro mnoho problémů teoretické fyziky, tak pro čistě matematické problémy.

Příkladem problémů, které mohou být popsány hledáním extrémů vhodného funkcionálu je hledání řešení pohybových rovnic klasické mechaniky, hledání geodetik, hledání řešení Einsteinových rovnic obecné relativity, řešení rovnic elektrostatiky.

Nejmenší vlastní číslo Hamiltoniánu \hat{H} na stavovém prostoru \mathcal{H} budeme hledat jako minimum funkcionálu $\mathcal{E} : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}$ definovaným takto

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (48)$$

pro $\forall |\psi\rangle \in D_{\hat{H}}$. Chceme tedy najít minimum \mathcal{E} , značme ho jako E_0 ,

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle \in D_{\hat{H}}} \mathcal{E}(\psi). \quad (49)$$

A ukázat, že pro něj existuje $|\varphi_0\rangle \in \mathcal{H}$, který bude splňovat

$$\hat{H} |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_0\rangle. \quad (50)$$

V následující části textu ukážeme motivaci pro tuto definici funkcionálu \mathcal{E} . Poté použijeme výsledek, který ukazuje, jak tento funkcionál definovat pro vlnové funkce z $L^2(\mathbb{R}^n)$.

Dodejme, že pro konečnědimenzionální stavové prostory je důkaz správnosti hledání nejmenšího vlastního čísla jako minima funkcionálu definovaného vztahem (48) jednoduchý. Lze jej provést například využitím toho, že pro \hat{H} v konečné dimenzi existuje báze z vlastních vektorů. Dále budeme uvažovat pouze nekonečnědimenzionální stavový prostor.

2.2.1 Fyzikální motivace a důkaz

V této části ukážeme, ve fyzice obvyklým způsobem, že minimalizace funkcionálu definovaného vztahem (48) opravdu vede k nalezení nejmenšího vlastního čísla a jemu odpovídajícího vlastního vektoru. Místo ve stavovém prostoru budeme počítat v takzvaném „rozšířeném stavovém prostoru“, viz [3]. Rozšíření zde znamená, že rozšířený stavový prostor obsahuje původní stavový prostor jako svou podmnožinu. Přidány jsou takové stavy, které sice nejsou normalizovatelné, ale mají jasnou fyzikální interpretaci. Příkladem mohou být „vlastní vektory“ operátoru hybnosti.

Předpokládejme, že studovaný hamiltonián \hat{H} odpovídá kvantově mechanickému systému, který má základní stav, tj. má neprázdnou množinu vlastních čísel. Předpokládejme dále, že známe spektrální rozklad operátoru \hat{H} na rozšířeném stavovém prostoru \mathcal{H} . Tím budeme rozumět, jak je ve fyzice obvyklé, že existují takové indexové množiny \mathcal{K} a \mathcal{A} , \mathcal{K} je nejvýše spočetná a \mathcal{A} buď nespočetná nebo prázdná, a stavové vektory $\{|\varphi_k\rangle\}_{k \in \mathcal{K}}$ a $\{|\varphi_\alpha\rangle\}_{\alpha \in \mathcal{A}}$ z \mathcal{H} a podmnožiny reálných čísel $\{E_k\}_{k \in \mathcal{K}}$ a $\{E_\alpha\}_{\alpha \in \mathcal{A}}$ takové, že

$$\hat{H} |\varphi_k\rangle = E_k |\varphi_k\rangle \quad (51)$$

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (52)$$

$$\hat{H} |\varphi_\alpha\rangle = E_\alpha |\varphi_\alpha\rangle \quad (53)$$

$$\langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle = \delta(\alpha - \beta) \quad (54)$$

$$\langle \varphi_\alpha | \varphi_k \rangle = 0, \quad (55)$$

pro $\forall k \in \mathcal{K} \forall \alpha \in \mathcal{A}$. Zápis $\delta(\alpha - \beta)$ značí Diracovu delta funkci a δ_{kl} Kronekerovo delta.

Dodejme, že v závislosti na konkrétní podobě Hamiltoniánu může být jedna z množin \mathcal{K} , \mathcal{A} prázdná. Spektrum samosdruženého operátoru je vždy neprázdné, viz [4], \mathcal{A} a \mathcal{K} tedy nemohou být zároveň prázdné.

Dodejme, že matematicky korektní postup v rámci stavového prostoru zde opouštíme ve chvíli, kdy předpokládáme existenci vektorů $\{|\varphi_\alpha\rangle\}_{\alpha \in \mathcal{A}}$ ze stavového prostoru. Z (54) je vidět, že do stavového prostoru patřit nemohou, přesně proto se uchylujeme k jeho rozšíření. Spektrální rozklad nicméně pro samosdružené operátory v rámci „běžného“ stavového prostoru existuje, viz [4], jeho popis je však komplexnější. Jeho zjednodušená verze, kterou zde uvádíme, ovšem názorně vede k variační formulaci a poslouží nám jako motivace.

Dále předpokládáme, že platí takzvané relace úplnosti

$$\hat{I} = \sum_{k \in \mathcal{K}} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| + \int_{\mathcal{A}} |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha| d\alpha, \quad (56)$$

kde \hat{I} je operátor identity. To efektivně znamená, že každý vektor $|\psi\rangle$ lze napsat jako

$$|\psi\rangle = \sum_{k \in \mathcal{K}} \xi_k |\varphi_k\rangle + \int_{\mathcal{A}} \xi_\alpha |\varphi_\alpha\rangle d\alpha \quad (57)$$

a kde

$$\xi_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle, \quad (58)$$

$$\xi_\alpha = \langle \varphi_\alpha | \psi \rangle. \quad (59)$$

Vybaveni těmito předpoklady, spočtíme hodnotu $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ pro libovolné $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Použitím rozkladu do vlastních vektorů zjistíme

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{k \in \mathcal{K}} E_k |\xi_k|^2 + \int_{\mathcal{A}} E_\alpha |\xi_\alpha|^2 d\alpha \quad (60)$$

Nyní se dopustíme dalšího zjednodušení obvyklého ve fyzice. Budeme předpokládat, že nejmenší vlastní číslo je menší než zbytek spektra. Tento předpoklad je ospravedlnitelný tím, pokud by neplatil, pak by systém neměl žádný základní stav a hamiltonián, respektive potenciál, který ho modeluje je špatný.

Spojením těchto poznatků dostáváme, že

$$E_0 = \min \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (61)$$

kde E_0 je nejmenší vlastní číslo a toto minimum nastane v jemu odpovídajícím vlastním vektoru $|\varphi_0\rangle$.

Toto odůvodnění nicméně vyžaduje alespoň částečnou znalost spektrálního rozkladu. (Neprázdnost diskrétní části spektra a zde předpokládaný fakt, že nejmenší vlastní číslo je zároveň minimem spektra.) A právě znalost spektrálního rozkladu zpravidla vyžaduje umět vyřešit Schrödingerovu rovnici, takže jde zřejmě pouze o reformulaci problému. V následující části ocitujeme výsledky, které pro určitou třídu potenciálů zaručují dostatečnou znalost spektra pro použití variačního principu.

2.2.2 Věta o řešení

V této části použijeme větu 11.5 z [5], která dává matematický základ pro použití funkcionálu \mathcal{E} pro hledání nejmenšího vlastního čísla hamiltoniánů. Nebudeme už uvažovat obecný stavový prostor, ale jen prostor vlnových funkcí $L^2(R^{3N})$ a jemu odpovídající Schrödingerovu rovnici (33), ve které ale pro jednoduchost bez újmy na obecnosti položíme člen $\frac{\hbar^2}{2m}$ rovný 1. Tohoto lze vždy dosáhnout vhodnou volbou jednotek. Bude nás tedy zajímat řešení rovnice

$$-\Delta\psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (62)$$

Ukážeme, že řešení této rovnice pro $\psi \in L^2(R^{3N})$ odpovídá minimalizaci funkcionálu

$$\mathcal{E}(\psi) = \int_{R^{3N}} |\nabla\psi(\mathbf{x})|^2 + V(\mathbf{x})|\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}, \quad (63)$$

pro $\psi \in H^1(R^{3N})$, $\|\psi\|_{L^2} = 1$.

Zavedme následující značení. Míru množiny A budeme značit $|A|$. Místo $H^1(R^n)$, resp. $L^2(R^n)$, budeme psát pouze H^1 , resp. L^2 . Zápisem $L^p + L^q$ budeme rozumět množinu

$$L^p + L^q = \{f : \exists f_1, f_2; f_1 \in L^p, f_2 \in L^q, f = f_1 + f_2\}. \quad (64)$$

Následuje věta 11.5 z [5], upravená o zasazení do kontextu tohoto textu.

Věta 2.1 *Nechť $n \in \mathbb{N}$, $n \geq 3$. Nechť pro potenciál $V : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ platí*

$$V \in L^{n/2} + L^\infty$$

a nechť V ubývá v nekonečnu tak, že

$$|\{x : V(x) > a\}| < \infty \quad \text{pro } \forall a > 0.$$

Nechť $\mathcal{E}(\psi) = \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla\psi(\mathbf{x})|^2 + V(\mathbf{x})|\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}$ a

$$E_0 = \inf \{\mathcal{E}(\psi), \psi \in H^1, \|\psi\|_{L^2} = 1\} < 0.$$

Pak existuje $\psi_0 \in H^1$ takové, že $\|\psi_0\|_{L^2} = 1$ a $\mathcal{E}(\psi_0) = E_0$. Takové ψ_0 navíc splňuje Schrödingerovu rovnici

$$-\Delta\psi_0 + V\psi_0 = E_0\psi_0$$

v distributivním smyslu.

Dodejme, že řešením v distributivním smyslu mj. rozumíme, že pro všechna $\phi \in C_0^\infty$ platí

$$\int_{\mathbb{R}^n} \bar{\phi}(-\Delta + V)\psi_0 = E_0 \int_{\mathbb{R}^n} \bar{\phi}\psi_0. \quad (65)$$

Věta nám sice nedává řešení rovnice (33), nicméně to ani nepotřebujeme. Jak jsme ukázali v úvodní textu o kvantové mechanice, pro pravděpodobnostní interpretaci potřebujeme znát skalární součiny stavových vektorů. To pro vlnové funkce znamená znalost hodnot odpovídajících integrálů. Vzhledem k tomu, že prostor C_0^∞ je hustý v L^2 (viz [8]), můžeme všechny takové integrály spočítat ze znalosti distributivního řešení. Znalost ψ_0 , které minimalizuje \mathcal{E} a řeší Schrödingerovu rovnici v distributivním smyslu, je tedy dostačující. Nicméně díky následující větě tato diskuse není nutná.

Uveďme ještě větu 11.8. z [5], která předcházející větu rozšiřuje.

Věta 2.2 *Nechť $\psi_0 \in H^1$ minimalizuje \mathcal{E} definované stejně jako ve Větě 2.1, tj. $\mathcal{E}(\psi_0) = E_0 > -\infty$. Nechť $V \in L_{\text{loc}}^1$, V je lokálně shora omezené a $V|\psi_0|^2$ je integrovatelné. Pak ψ_0 splňuje Schrödingerovu rovnici (62) s $E = E_0$. Navíc může být ψ_0 volena jako kladná funkce a je jednoznačná až na násobek.*

Dodejme, že potenciály, se kterými budeme pracovat, budou splňovat předpoklady této věty.

Pro vlastní výpočet pak použijeme Ritzův variační princip, který dává návod na hledání aproximace nejmenšího vlastního čísla a jemu odpovídající vlnové funkce. Místo toho, abychom hledali minimum funkcionálu \mathcal{E} na H^1 , si v H^1 zvolíme vhodnou podmnožinu a funkcionál minimalizujeme na ní. Tuto vhodnou podmnožinu budeme volit jako vlnové funkce ψ_α závislé na vektoru parametrů $\alpha \in \mathbb{R}^d$.

V důsledku budeme hledat extrémy funkce $\mathcal{E}_\alpha(\alpha) = \mathcal{E}(\psi_\alpha)$, $\mathcal{E}_\alpha : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$. Tím úlohu značně zjednodušíme (minimalizujeme v konečné dimenzi místo v nekonečné), nicméně její řešení bude záviset na konkrétním tvaru funkce ψ_α .

2.3 Integrace Monte Carlo

V části 2.2 jsme viděli, že pro vhodné potenciály můžeme nejmenší vlastní číslo hamiltoniánu spočítat jako minimum funkcionálu definovaného vztahem (63), který byl reprezentován jako integrál přes \mathbb{R}^N . Vzhledem k tomu, že ve se budeme výpočtech zabývat vícečásticovými systémy, bude N relativně vysoké. Pro numerickou integraci tedy budeme potřebovat co nejefektivnější algoritmus.

Kvadraturní formule nepřicházejí v úvahu, neboť při pevně zvoleném počtu vyčíslení integrované funkce špatně škálují s rostoucí dimenzí. Vztah mezi chybou e_N kvadratury v N dimenzích a e_1 v jedné dimenzi při stejné váze všech dimenzí $e_N \sim e_1^{1/N}$ viz [9]. Navíc

bychom se museli vypořádat s tím, že chceme integrovat přes celé \mathbb{R}^N , tj. volit vhodnou váhu nebo vhodně omezit oblast, přes kterou integrujeme.

Jako vhodnější se ukazuje myšlenka chápat integrál jako střední hodnotu určité funkce při určitém zadaném pravděpodobnostním rozdělení. Konkrétně například (63) můžeme pro nezáporné funkce $\psi \in L^2 \cap C^1$ funkce přepsat jako

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{\int_{\mathbb{R}^{3N}} E_{\text{loc}}(\mathbf{x}) |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}{\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}, \quad (66)$$

kde

$$E_{\text{loc}} = |\nabla \log \psi(\mathbf{x})|^2 + V(\mathbf{x}). \quad (67)$$

Díky jmenovateli v (66) jsme do $\mathcal{E}(\psi)$ zahrnuli i vazbu $\|\psi\|_{L^2} = 1$. Integrál tedy odpovídá střední hodnotě E_{loc} jako funkce náhodné veličiny z rozdělení daného hustotou

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}} |\psi(\mathbf{x})|^2, \quad (68)$$

kteřá navíc přesně odpovídá kvantové hustotě pravděpodobnosti (10).

Metoda pro integrování, kterou zde představíme, bude založena na generování dostatečně mnoha náhodných veličin $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}$ z rozdělení o hustotě 68 a výpočtu střední hodnoty pomocí průměru. Opodstatnění tohoto postupu zde uvádíme způsobem běžným ve fyzikální literatuře. Je založeno na silném zákonu velkých čísel a centrální limitní větě, viz [11].

Podle silného zákona velkých čísel víme, že jestli $\{X_i\}_{i=1}^{\infty}$, kde pro $\forall i \in \mathbb{N}$ je $X_i \in \mathbb{R}$, je posloupnost náhodných veličin ze stejného rozdělení, pak pro $n \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \rightarrow \mu \quad \text{skoro jistě}, \quad (69)$$

právě tehdy, když $E(X_1) = \mu$. Tato věta nám tedy zaručuje, průměr počítaný z veličin ze stejného rozdělení konverguje ke střední hodnotě. To znamená, že průměr můžeme použít k odhadu střední hodnoty.

Informaci o kvalitě toho odhadu nám dává centrální limitní věta. Podle centrální limitní věty, viz [10], totiž víme, že máme-li posloupnost nezávislých náhodných veličin $\{X_i\}_{i=1}^{\infty}$, kde $\forall i \in \mathbb{N}$ je $X_i \in \mathbb{R}$, splňující

$$E(X_i) = \mu, \quad (70)$$

$$E(X_i^2) - E(X_i)^2 = \sigma^2 > 0, \quad (71)$$

$$E(|X_i|)^3 < \infty, \quad (72)$$

pro všechna $i \in \mathbb{N}$, kde $\mu, \sigma \in \mathbb{R}$, pak pro distribuční funkci náhodné veličiny

$$S_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i - \mu}{\sigma} \right) \quad (73)$$

platí

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P[S_n < x] = N(x), \quad (74)$$

kde $N(x)$ je normalizovaná distribuční funkce normálního rozdělení a $P[X]$ značí pravděpodobnost jevu X . Dodejme, že

$$N(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{x'^2}{2}\right) dx'. \quad (75)$$

Z toho také plyne, že

$$S_n \rightarrow 1 \quad \text{skoro jistě.} \quad (76)$$

Odtud pak lze odvodit, viz [17], že chyba odhadu střední hodnoty pomocí průměru je řádově $1/\sqrt{n}$, kde n je počet náhodných veličin, ze kterých je průměr počítán.

Numerickou integraci provedeme tak, že posloupnost nezávislých náhodných veličin bude posloupnost hodnot lokální energie $\{E_i\}_{i=1}^n$, spočtené v bodech $\{\mathbf{x}_i\}_{i=1}^n$ rozdělených dané hustoty (68). Víme, že chyba takto spočteného integrálu bude řádově $1/\sqrt{n}$, nezávisle na dimenzi. K realizaci výpočtu průměru tedy budeme potřebovat vygenerovat posloupnost $\{\mathbf{x}_i\}_{i=1}^n$. Tu budeme generovat jako Markovovský řetězec pomocí Metropolisova algoritmu.

2.3.1 Metropolisův algoritmus

Základní myšlenkou Metropolisova algoritmu je sestavit takový Markovský řetězec ve stavovém prostoru, že jeho stacionárním rozdělením je daná hustota pravděpodobnosti ρ . To zajistíme vhodně zvoleným přechodovým pravidlem.

Úvod Za stavový prostor volíme R^N . Jednotlivé stavy tedy jsou vektory z R^N , budeme je v analogii s předcházejícím textem značit tučně. Integrovat budeme vždy přes celý stavový prostor.

Označme $\pi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ jako pravděpodobnost přechodu ze stavu \mathbf{x} do \mathbf{y} normalizovanou tak, že platí

$$\int \pi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d\mathbf{y} = \int \pi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d\mathbf{x} = 1 \quad (77)$$

Nutnou podmínkou stacionarity ρ její invariance vůči přechodům, kterou můžeme zapsat jako

$$\rho(\mathbf{x}) = \int \rho(\mathbf{y}) \pi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d\mathbf{y}. \quad (78)$$

Poznamenejme, že tento vztah by pro diskrétní stavový prostor znamenal, že ρ je vlastním vektorem π odpovídající vlastnímu číslu 1. Na přechodové pravidlo budeme ještě klást silnější požadavek, splnění podmínek detailní rovnováhy definovaných vztahem

$$\rho(\mathbf{x}) \pi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \rho(\mathbf{y}) \pi(\mathbf{y}, \mathbf{x}). \quad (79)$$

Vyintegrováním tohoto vztahu podle y dostaneme (78)

$$\int \rho(y)\pi(x, y)dy = \int \rho(x)\pi(y, x)dy = \rho(x), \quad (80)$$

detailní rovnováha tedy zaručuje invarianci. Podmínkou (79) není π určeno jednoznačně, jiné možnosti než Metropolisův algoritmus jsou k dispozici v [6], jednu z bude zmíněna níže. Tato nejednoznačnost nicméně není na škodu, zajímá nás vygenerovaný řetězec, nikoli způsob jeho vzniku.

Budeme uvažovat pravděpodobnosti přechodu π , kterou rozdělíme na pravděpodobnost návrhu t a pravděpodobnost přijetí a tak, že

$$\pi(x, y) = t(x, y)a(x, y) \quad (81)$$

pro všechna x, y . Dosazením do (79) dostáváme

$$\rho(x)a(x, y)t(x, y) = \rho(y)a(y, x)t(y, x) \quad (82)$$

Omezíme se na používání symetrických funkcí pro pravděpodobnosti návrhu, tedy $t(y, x) = t(x, y)$. Pro detailní rovnováhu tedy dostáváme podmínku

$$\rho(x)a(x, y) = \rho(y)a(y, x). \quad (83)$$

Algoritmus Pro Metropolisův algoritmus v jeho původní variantě definujeme pravděpodobnost přijetí dle [6] jako

$$a(x, y) = \min \left\{ 1, \frac{\rho(y)}{\rho(x)} \right\}. \quad (84)$$

Podmínky detailní rovnováhy jsou splněny, neboť pro $\frac{\rho(y)}{\rho(x)} > 1$ je

$$a(x, y) = 1 \quad (85)$$

$$a(y, x) = \frac{\rho(y)}{\rho(x)} \quad (86)$$

A tedy zřejmě

$$\rho(x)a(x, y) = \rho(y)a(y, x). \quad (87)$$

Pro $\frac{\rho(y)}{\rho(x)} < 1$ se stejná rovnost ukáže obdobně.

Jeden krok Metropolisova algoritmu v bodě x_n pak probíhá takto

1. vyber y_t ze symetrického návrhového rozdělení $t(x_n, y_t)$,
2. vyber r z rovnoměrného rozdělení na intervalu $[0, 1]$,
3. posuň do stavu x_{n+1} podle předpisu

$$x_{n+1} = \begin{cases} y_t & \text{pro } \frac{\rho(y_t)}{\rho(x_n)} > r, \\ x_n & \text{jinak.} \end{cases} \quad (88)$$

Podle [6] platí, že takto definovaný řetězec se stane stacionárním ve svém invariantním rozdělení. Při běhu algoritmu tedy zahodíme n_0 prvních hodnot, které odpovídají běhu před dosažením stacionárního rozdělení a po dostatečně dlouhém běhu dostaneme soubor náhodných veličin $\{\mathbf{x}_{n_0+1}, \dots\}$ rozdělených podle ρ .

Pro nesymetrické pravděpodobnosti návrhu, tj. pro $t(\mathbf{y}, \mathbf{x}) \neq t(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ bychom pravděpodobnost (84) přijetí upravili na

$$a(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \min \left\{ 1, \frac{\rho(\mathbf{y})t(\mathbf{y}, \mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})t(\mathbf{x}, \mathbf{y})} \right\}. \quad (89)$$

Splnění podmínek detailní rovnováhy lze ukázat stejným argumentem jako pro symetrickou pravděpodobnost návrhu.

Soubor náhodných veličin vygenerovaný Metropolisovým algoritmem je korelovaný, tj. jednotlivé stavy \mathbf{x}_i na sobě nejsou nezávislé. Pro výpočet integrálu je nicméně možné dosáhnout významného potlačení korelace například tak, že do souboru zařadíme pouze každý m -tý stav, pro dostatečně velké m . S takovýmto souborem pak budeme pracovat při výpočtu integrálu.

Poznamenejme, že při výpočtu používáme pouze podíl hodnot hustoty ρ v jednotlivých bodech. Nemusíme tedy vůbec znát normalizační konstantu!

Speciální použití S normalizací je volně spojena ještě jedna vlastnost Metropolisova algoritmu. Uvažme takovou hladkou funkci $\rho : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$, že je možno ji faktorizovat na

$$\rho(\mathbf{x}) = \tilde{\rho}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_2), \quad (90)$$

kde $\mathbf{x}_1 \in \mathbb{R}^m$, $\mathbf{x}_2 \in \mathbb{R}^k$, $m + k = N$, $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ a $f : \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}$ je kladná konstantní funkce a $\tilde{\rho} : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ je hustota pravděpodobnosti. Tím zde myslíme, že $\tilde{\rho}$ je kladná, $\tilde{\rho} \in L^1(\mathbb{R}^m)$ a normalizovaná, tj.

$$\int_{\mathbb{R}^m} \tilde{\rho}(\mathbf{x})d\mathbf{x} = 1. \quad (91)$$

Takto definovaná funkce ρ nemůže být hustotou pravděpodobnosti, neboť zřejmě

$$\int_{\mathbb{R}^k} f(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \infty \quad (92)$$

a tedy i

$$\int \rho(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \infty. \quad (93)$$

Pro Metropolisův algoritmus je ale relevantní pouze podíl

$$\frac{\rho(\mathbf{x})}{\rho(\mathbf{y})} = \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{x}_1)}{\tilde{\rho}(\mathbf{y}_1)}, \quad (94)$$

funkce f nemá na generovaný řetězec žádný vliv. Markovovy řetězce generované Metropolisovým algoritmem pro hustoty ρ a $\tilde{\rho}$ budou generovány téměř stejně. Jediný rozdíl je

ve stavových prostorech. Pokud bychom ovšem ve stavovém prostoru provedli faktorizaci odpovídající faktorizaci ρ dostali bychom stejné stacionární rozdělení.

Předpokládejme nyní, že budeme mít zadanou funkci $E : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$ připouštějící stejnou faktorizaci jako ρ , tj.

$$E(\mathbf{x}) = \tilde{E}(\mathbf{x}_1), \quad (95)$$

kde faktorizace \mathbf{x} na \mathbf{x}_1 a \mathbf{x}_2 je stejná jako pro faktorizaci ρ . Předpokládejme ještě, že

$$\int_{\mathbb{R}^m} \tilde{E}(\mathbf{x}_1) \tilde{\rho}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = c < \infty. \quad (96)$$

Naproti tomu podíl

$$\frac{\int E(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}{\int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} \quad (97)$$

je zřejmě neurčitý výraz typu $\frac{\infty}{\infty}$. Nicméně výpočet integrálu pomocí Metropolisova algoritmu divergentní části automaticky eliminuje a dává jako výsledek konečnou hodnotu, stejnou jako pro (96), tedy c .

Dodejme, že k výpočtu integrálů je také možné použít generování Markovských řetězců založené na diskretizaci Fokker-Planckovy rovnice, viz např. [12].

2.4 Optimalizační algoritmus

Pro minimalizaci funkce \mathcal{E}_α budeme potřebovat vhodný optimalizační algoritmus. O optimalizované funkci víme, že má všechny parciální derivace všech řádů spojitě, a že má globální minimum. Obecně musíme předpokládat existenci mnoha lokálních minim (multimodální optimalizace). Použitý algoritmus musí být natolik robustní, aby se co nejvíce přiblížil globálnímu minimu. Standardní algoritmy, jako například Newtonova metoda, nebudou použitelné, protože hledají pouze lokální minima.

Jako velmi vhodné pro multimodální optimalizaci se ukazují evoluční algoritmy. Ty zpravidla pracují s populací agentů, reprezentujících vstupy optimalizované funkce. Populace se pak podle zvoleného algoritmu vyvíjí tak, že hodnoty minimalizované funkce se pro jednotlivé agenty zmenšují.

Jednotlivé algoritmy mají bohužel spíše heuristický charakter a dosud nejsou důkazy zajišťující správnost algoritmů, nicméně v mnoha případech dávají správná řešení. Pro svůj běh nevyžadují hladkost ani spojitost optimalizované funkce. Navíc jsou většinou jednoduše implementovatelné, takže je možné při neúspěchu jednoho evolučního algoritmu přejít k jinému.

2.4.1 Diferenciální evoluce

Na základě pozitivních referencí *reference* jsme za optimalizační algoritmus zvolili diferenciální evoluci. Nyní popíšeme její variantu, kterou používáme, pro minimalizace funkce $f : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}$. Tato verze má dva parametry, diferenciální váhu $F \in [0, 2]$ a pravděpodobnost křížení $CR \in [0, 1]$.

Populaci v l -té generaci budeme značit jako Ξ_l a budeme jí rozumět n -tici agentů. Jednotlivými agenty populace budou vstupy funkce f , tedy vektory z \mathbb{R}^N , které budeme psát tučně. Dolní, latinský, index i bude znamenat i -tou složku vektoru. Horní, řecký, index ι bude udávat pořadí agenta v populaci.

Na začátku náhodně inicializujeme populaci Ξ_0 o velikosti n složenou z vektorů x_0^ι , $\iota \in \{1, \dots, n\}$. Pak do naplnění ukončovací podmínky provádíme cyklus

- Křížení, výrobu nové populace Ξ_n tak, že pro všechny agenty $\mathbf{x}^\iota \in \Xi_{n-1}$ proved'
 - Vyber náhodně tři navzájem různé agenty $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ různé od \mathbf{x}^ι
 - Vyber náhodný index $r \in \{1, \dots, n\}$
 - Sestroj agenta $\mathbf{y}^\iota = (y_1^\iota, \dots, y_N^\iota)$ nové populace podle předpisu
 - * Pro všechna $i \in 1, \dots, N$ vyber náhodné číslo r_i z rovnoměrného rozdělení na $[0, 1]$.
 - * Pokud je $r_i < CR$ nebo $R = i$ pak $\mathbf{y}_i^\iota = \mathbf{u}_i + F(\mathbf{v}_i - \mathbf{w}_i)$, jinak $\mathbf{y}_i^\iota = \mathbf{x}_i^\iota$
- Spočti hodnoty f pro agenty \mathbf{y}^ι populace Ξ_n
- Pokud pro nějaké ι platí $f(\mathbf{y}^\iota) < f(\mathbf{x}^\iota)$, tak zařaď \mathbf{y}^ι do Ξ namísto \mathbf{x}^ι

Ukončovací podmínku můžeme volit buď tak, že necháme evoluci provést jen určitý počet cyklů, nebo můžeme sledovat pokles nejnižší hodnoty funkce f a při malé změně evoluci zastavit. Optimální hodnoty parametrů F a CR záleží na minimalizované funkci a jejich optimální volbu je tedy nutné zjišťovat úlohu od úlohy.

3 Implementace

Pro implementaci jsme se rozhodli používat konsistentně v celém programu atomové jednotky. Jako jazyk pro implementaci byl zvolen Fortran 95. Jedním z hlavních důvodů byla návaznost na kód pro výpočet jednoho ze studovaných potenciálů, který je rovněž napsán ve Fortranu, jakož i velká obliba tohoto jazyka v chemické a fyzikální komunitě. Zvolená přesnost pro reálná čísla je `double`, respektive `real(8)`. Všechny proměnné a pole jsou alokovány staticky.

Program je napsaný v rámci procedurálního paradigmatu, bez použití objektů, a je rozdělen do několika modulů, které níže popíšeme.

3.1 Modulová struktura

Modulová struktura programu byla zvolena v zájmu členění kódu do logických celků s cílem vysoké flexibility kódu při změnách interakčního modelu, testovacích vlnových funkcí, metod generování Markovských řetězců apod. Schéma tohoto rozložení je uvedeno na obrázku 1.

Role modulu `global_vmc` v programu je poskytovat hodnoty univerzálních konstant a obecných funkcí, jako například funkce pro počítání vzdáleností.

Modul `random_vmc` obsahuje funkce pro generování náhodných čísel modulům `integrace` a `evoluce`.

Modul `wave` obsahuje kompletní informace o použitých vlnových funkcích. Pro modul `integrace` poskytuje hodnoty vlnové funkce a kinetické části její lokální energie, respektive kvadrát velikosti gradientu vlnové funkce. Aktuální používaná implementace je taková, že gradienty jsou počítány analyticky.

Modul `potencial` poskytuje pro modul `integrace` hodnoty potenciálu pro studovaný klastr.

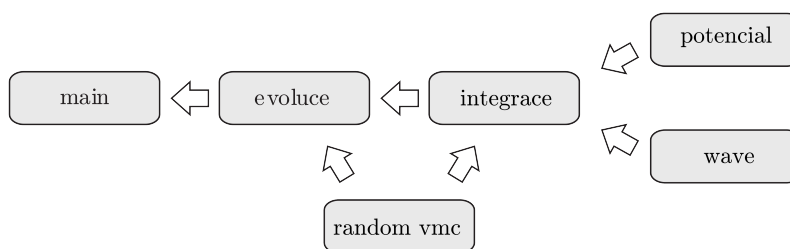
Modul `integrace` zajišťuje výpočet středních hodnot lokální energie. V aktuální implementaci je pravá strana (66) počítána numericky pomocí Metropolisova algoritmu. Ten je implementován tak, že se postupně prochází jednotlivé atomy klastru a nová konfigurace se od staré liší pouze polohou aktuálně zvoleného jádra.

Modul `evoluce` zajišťuje optimalizaci diferenciální evolucí. Od modulu `integrace` vyžaduje funkční hodnoty optimalizované funkce. V tomto modulu, jako v jediném byla použita paralelizace. V aktuální implementaci se předpokládá minimalizace funkce pro výpočet integrálu poskytnuté modulem `integrace`.

Modul `main` obsahuje hlavní program. V dosavadní implementaci byly použity dva typy hlavních programů, jeden na optimalizaci skrze modul `evoluce` a druhý pro kontrolu a analýzu výpočtů při nichž se evoluční optimalizace neprovádí.

V následující části uvedeme popis funkcí a jejich vpustních a výstupních argumentů, které jednotlivé moduly poskytují ostatním. V příloze jsou pak uvedeny kompletní hlavičky těchto funkcí.

Dodejme ještě, že změna modulu `potencial` pak umožňuje efektivní změnu studovaného systému, změna používaných vlnových funkcí odpovídá změnu modulu `wave`,



Obrázek 1: Schéma závislostí v programu

bez změn v kódu jiných modulů. Právě tak bylo postupováno v rámci výpočtů, které jsou diskutovány v kapitole 4.

3.2 Definice vztahů mezi moduly

Kompletní hlavičky funkcí a subroutine, které moduly poskytují jiným modulům a jejichž strukturu je nutno zachovat při případné záměně modulů jsou uvedeny v příloze. Na tomto místě uvádíme jen přehled klíčových podprogramů a globálních proměnných s komentáři.

Modul `global_vmc` poskytuje funkce `norm2` a `relative_distance` modulům `integrate` a `wave` a jsou zde definovány konstanty `dimenze`, `pocet` a `d_alpha`, které jsou používány všemi moduly.

- `dimenze` určuje dimenzi prostoru, ve kterém jsou jádra,
- `pocet` určuje počet atomů v klastru,
- `d_alpha` určuje počet parametrů vlnové funkce,
- `norm2(x)` počítá druhou mocninu euklidovské normy vektoru x . Vstupem je pole x .
- `relative_distance(x)` slouží pro výpočet matice vzájemných vzdáleností ze vstupu, kterým je pole souřadnic jednotlivých atomů.

Modul `random_vmc` poskytuje subroutine `random_vmc_number` modulu `integrate` a funkce `random_int` a `nahodna_konfigurace` modulu `evolve`.

- `random_vmc_number(x)` číslo x je přepsáno náhodným číslem z intervalu $]0, 1[$ s uniformní pravděpodobností.
- `random_int(k)` vrací celé náhodné číslo z množiny $\{1, \dots, k\}$ s uniformní pravděpodobností.
- `nahodna_konfigurace(l)` vrací pole souřadnic jednotlivých atomů tak, že každá souřadnice je zvolena jako náhodné číslo z intervalu $] - l, l[$ s uniformní pravděpodobností.

Modul `wave` poskytuje funkce `psi_reduced` a `psi_diff_grad` modulu `integrace`.

- `psi_reduced(r, α, k)` vrací hodnotu té části vlnové funkce při daném poli vzájemných vzdáleností r a daném poli parametrů α , která závisí na poloze k -tého atomu. Tato hodnota vstupuje do Metropolisova algoritmu. Závislost na poloze k -tého atomu je vzhledem k implementaci dostačující. Tento způsob výpočtu podílu hustot byl zvolen pro větší efektivitu implementace.
- `psi_diff_grad(r, α, x)` vrací hodnotu kinetické části lokální energie vlnové funkce daném poli vzájemných vzdáleností r , daném poli parametrů α a poli souřadnic atomů x

Modul `potencial` poskytuje funkci `V_cluster` modulu `integrace`.

- `V_cluster(x)` vrací hodnotu potenciální energie spočtenou z pole poloh x .

Modul `integrace` poskytuje subroutine `metropolis` modulu `evoluce`.

- `metropolis($l, p_z, p_n, a_{\min}, a_{\max}, \alpha, E, E_2$)` Počítá metropolisováním algoritmem hodnoty integrálu (66), tedy střední hodnotu E_{loc} . Do reálné proměnné E ukládá spočtenou střední hodnotu E_{loc} , do E_2 spočtenou varianci E_{loc} . Parametr l určuje počáteční velikost krychličky, ze které jsou při Metropolisově algoritmu vybírány posuny poloh atomů při návrhu nové konfigurace. Parametry a_{\min} a a_{\max} určují minimální, respektive maximální povolený poměr počtu příjetí ku počtu návrhů v Metropolisově algoritmu. (Při překročení minimálního, respektive maximálního, se rozměr l zmenšuje, respektive zvětšuje.) Parametry p_z a p_n udávají počet ekvilibračních kroků Metropolisova algoritmu (tj. takových, které na začátku výpočtu vypouštíme a do výpočtu střední hodnoty E_{loc} nezahrnujeme) a počet výpočetních kroků (tj. takových, ze kterých je počítána střední hodnota E_{loc}).

Modul `evoluce` poskytuje funkci `diff-evoluce-metropolis` hlavnímu modulu `main`.

- `diff-evoluce-metropolis($n, p_i, F, CR, l, p_z, p_n, a_{\min}, a_{\max}$)` vrací vektor parametrů, který je nejlepším agentem populace o velikosti n po p_i krocích diferenciální evoluce s parametry F a CR , viz paragraf 2.4.1 o diferenciální evoluci. Vstupy $l, p_z, p_n, a_{\min}, a_{\max}$ jsou vstupními parametry pro subroutine `metropolis` volanou pro výpočet integrálu.

3.3 Paralelizace

Paralelizována je diferenciální evoluce, a to pomocí MPI. Mějme k dispozici n procesů. Jeden označíme za hlavní proces, zbytek za procesy klientské. Na začátku inicializujeme původní populaci s n agenty. (Předpokládáme ideální případ, kdy každému procesu přiřadíme jednoho agenta. K inicializaci volíme buď náhodnou populaci nebo populace vhodně zvolenou, například blízkou řešení podobného problému.) V cyklu o délce počtu kroků evoluce probíhá pak smyčka, kdy hlavní proces:

- provede výrobu nové populace (popsanou v části o diferenciální evoluci),
- pošle $n - 1$ klientským procesům $n - 1$ agentů, každému klientskému procesu jednoho,
- zahájí výpočet integrálu funkcí `metropolis` se vstupem daným posledním zbývajícím agentem a po ukončení výpočtu
- čeká na zprávu od klientských vláken, ve které očekává hodnotu funkce `metropolis` odpovídající vstupu zaslanému konkrétnímu agentovi
- po přijetí všech hodnot porovná hodnoty agentů nové populace a původní populace a ty, kteří dosáhli lepších hodnot, zařadí do nové populace, viz 2.4.1.

Každý klientský proces pak ve stejně dlouhém cyklu provádí toto:

- čeká na zprávu od hlavního procesu, ve které očekává agenta populace
- zahájí výpočet integrálu funkcí `metropolis` se vstupem daným přijatým agentem a po ukončení výpočtu
- pošle zprávu hlavnímu vláknu obsahující výsledek výpočtu.

Paralelizace je tedy v principu jednoduchá. Při komunikaci jsou přenášeny pouze krátké zprávy, neboť agenty populace jsou `d_alpha`-tice osmibitových reálných čísel a `d_alpha` pro rozumně volené vlnové funkce určitě nepřesáhne 100. (Posílaný výsledek funkce `metropolis` je osmibitové reálné číslo, takže pro něj je komunikace bezpochyby nenáročná.)

4 Výsledky

4.1 Obecné vlastnosti studovaných systémů

Byly počítány energie základních stavů nenabitých klastrů N atomů helia a argonu a dále základní stav nabitého klastru tří atomů helia. Vždy jsme počítali základní stavy systémů skládající se z N bosonových částic v trojrozměrném prostoru \mathbb{R}^3 . Uvažovaným stavovým prostorem je podprostor symetrických funkcí, ve smyslu vztahu (44), prostoru $H^1(\mathbb{R}^{3N})$.

Použita byla separace stavů na translační, rotační a vibrační. Toto rozdělení je dáno analogií s klasickou mechanikou, kde je pro tuhé systémy² více částic možné při řešení dynamických rovnic oddělit separací proměnných stupně volnosti odpovídající translaci systému jako celku a rotaci systému jako tuhého tělesa. Pro obecné systémy se zbývající stupně volnosti se označují jako vibrační. Poznamenejme, že pro tuhé systémy v klasické mechanice jsou v třírozměrném prostoru právě tři translační stupně volnosti a tři rotační stupně volnosti.

V kvantové mechanice je toto oddělení dané možností provést separaci ve Schrödingerově rovnici.

Ve všech případech jsme počítali základní stavy pro systémy popsané hamiltoniánem ve tvaru

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V(\mathbf{x}), \quad (98)$$

kde N je počet částic, m jejich hmotnost (pro všechny částice stejná) a $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{3N}$ vektor souřadnic polohy. Následnou diskusí ukážeme, že nejnižší vlastní číslo odpovídá nejnižšímu vibračnímu stavu hamiltoniánu systému.

Potenciál V je navíc funkcí pouze vzájemných vzdáleností mezi částicemi, tedy

$$V(\mathbf{x}) = V(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{N,N-1}), \quad (99)$$

kde $r_{ij} = \|\vec{x}_i - \vec{x}_j\|$ a \vec{x}_i jsou polohové vektory jednotlivých částic. Z toho plyne, že potenciál je invariantní vůči transformacím, které zachovávají euklidovské vzdálenosti v \mathbb{R}^3 . Každou takovou transformaci je možné složit z translací, rotací a zrcadlení. Vůči těmto transformacím je invariantní i Laplaceův operátor. Z toho pak plyne, že vůči výše uvedeným operacím je invariantní celý Hamiltonián.

Translační invariance zaručuje možnost použití jí odpovídajících souřadnic (poloha těžiště a poloha vůči těžišti), které umožňují provést takovou separaci proměnných, viz [4], že bude možno zvlášť vyšetřit pohyb těžiště systému, a zvlášť zbylé vibrační a rotační pohyby soustavy. Význam této separace spočívá v tom, že řešení pro translaci je známé, podrobný popis na úrovni operátorů je k dispozici v [4], zde uvedeme jen některé jeho kroky, které budou pro výpočet integrálů (66) při integrování důležité.

Poloha těžiště N atomů \vec{x}^t je dána vztahem

$$\vec{x}^t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{x}_i, \quad (100)$$

²Tuhým systémem N částic zde rozumíme takový systém, ve kterém se s časem nemění žádná se vzdáleností mezi částicemi.

kde \vec{x}_i jsou souřadnice jednotlivých bodů atomů. Souřadnice těchto bodů vůči těžišti $\vec{\xi}_i$ jsou

$$\vec{\xi}_i = \vec{x}_i - \vec{x}^t, \quad (101)$$

pro všechna $i \in \{1, \dots, N\}$. Systém N atomů tedy nyní máme popsán pomocí $N + 1$ vektorů. Nejsou ale nezávislé, lze snadno ukázat, že jsou spojeny vazbou

$$\sum_{i=1}^N \vec{\xi}_i = \vec{0}. \quad (102)$$

To znamená, tak že jeden z vektorů $\vec{\xi}_i$ můžeme vyjádřit pomocí ostatních. Zvolme, bez újmy na obecnosti, $\vec{\xi}_N$. Zbylých $N - 1$ polohových vektorů budeme souhrnně značit jako ξ , kde $\xi = (\vec{\xi}_1, \dots, \vec{\xi}_{N-1})$, $\xi \in \mathbb{R}^{3N-3}$

Pro nás nejdůležitější výsledek separace je, že Hamiltonián můžeme rozdělit na součet dvou sčítanců

$$\hat{H}_x = \hat{H}_x^t + \hat{H}_x^{rv}, \quad (103)$$

kde jednotlivé indexy značí translační a rotačně-vibrační část. \hat{H}_x^t neobsahuje V , je to hamiltonián volné částice

$$\hat{H}_x^t = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_t, \quad (104)$$

kde Δ_t značí Laplaceův operátor v těžišťových souřadnicích

$$\Delta_t = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (105)$$

Vlnovou funkci můžeme odpovídajícím způsobem psát ve tvaru součinu dvou funkcí

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_t(x_t) \psi_{rv}(\xi), \quad (106)$$

kde ψ_t odpovídá translačnímu pohybu, ψ_{rv} pohybu rotačnímu a vibračnímu a x_t a ξ příslušným souřadnicím.

Vlnové funkce ψ_α , které jsme používali, měly vždy stejnou symetrii jako Hamiltonián, tj. jsou ve výše vysvětleném smyslu translačně i rotačně invariantní. Invariance znamená že pro všechna $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{3N}$, $\mathbf{x} = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n)$ a $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$ platí

$$\psi_\alpha(\mathbf{x}) = \psi_\alpha(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \psi_\alpha(\vec{x}_1 + \vec{a}, \dots, \vec{x}_n + \vec{a}). \quad (107)$$

Využitím tohoto vztahu pak snadno dokázat, že

$$\Delta_x^t \psi_\alpha = 0. \quad (108)$$

a relevantní příspěvek k energii systému tedy dává pouze \hat{H}_x^{vr} .

Dále víme (např. [3]), že pro vlnové funkce invariantní vůči rotacím je příspěvek rotační části nulový a tedy že základní stav odpovídá jen vibračním stavům. Minimalizací při

takto zvolených vlnových funkcích proto dostaneme základní vibrační stav studovaného N -atomového systému.

Obecně ale platí, že $\psi_\alpha \notin L^2(\mathbb{R}^{3N})$, což je přímým důsledkem invariance, respektive separace translační stupňů volnosti. Ukázat to lze například tak, že integraci pomocí Fubiniho věty, viz [8], rozdělíme na integraci přes translační stupně volnosti a zbytek.

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} \psi_\alpha(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} 1 d\vec{x}_t \int_{\mathbb{R}^{3N-3}} \psi_\alpha(\xi) d\xi. \quad (109)$$

Pro nenulové ψ_α tento integrál vždy diverguje kvůli translačně invariantnímu členu. S využitím invariance hamiltoniánu vůči translaci a vztahu (108), lze ukázat,³ že

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} E_{\text{loc}}(\mathbf{x}) |\psi_\alpha(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} 1 d\vec{x}_t \int_{\mathbb{R}^{3N-3}} E_{\text{loc}}(\xi) |\psi_\alpha(\xi)|^2 d\xi. \quad (110)$$

Integrál z lokální energie sice teoreticky může být nulový, ale pro hledání energie základního stavu jsou pro nás důležité pouze takové vlnové funkce ψ_α , pro které je tento integrál záporný. Bez důležité újmy na obecnosti tedy můžeme říci, že i tento integrál diverguje. Funkcionál

$$\mathcal{E}_\alpha(\alpha) = \mathcal{E}(\psi_\alpha) = \frac{\int_{\mathbb{R}^{3N}} E_{\text{loc}}(\mathbf{x}) |\psi_\alpha(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}{\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\psi_\alpha(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}}, \quad (111)$$

který chceme minimalizovat, tedy není dobře definovaný, protože jak čitatel tak jmenovatel zlomku v jeho definici je nekonečný.

Matematicky korektní by bylo integrovat pouze přes relevantní souřadnice, tj. ty, které jsou separací (106) dány jako vibrační. Z rozboru výše je patrné, že divergence jsou způsobeny translační invariancí a odpovídají objemu oblasti, ve které se systém může pohybovat. Jeden z možných postupů jak se s takovou divergencí vypořádat, je motivovaný úvahou převzatou z statistické fyziky, kde se podobné divergence vyskytují při výpočtu partičních sum. Ten spočívá v uzavření systému do kontejneru konečného objemu. Integrály přes translačně invariantní část pak dají objem kontejneru V , který se v podílu vykrátí.⁴ V rámci kvantové mechaniky se používá „nekonečně tuhý kontejner“, čímž se myslí, že hodnoty vlnových funkcí jsou mimo kontejner nulové. Tím sice dojde ke změně okrajových podmínek pro Schrödingerovu rovnici a tedy i změně řešení. Tato změna ale bude mít minimální vliv na základní stav, volíme-li kontejner dostatečně velký.

Toto nicméně není nutné explicitně provádět. Metropolisův algoritmus to, podle diskuse uvedené v části 2.3.1, provede automaticky.

Jako vlnové funkce, na kterých byl minimalizován funkcionál \mathcal{E} jsme vždy brali funkce, které jsou obecně tvaru součinu jedno-, dvou- a trojčásticových příspěvků,

$$\psi_\alpha(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^N \psi_1(r_i) \prod_{i < j} \psi_2(r_{ij}) \prod_{i < j < k} \psi_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}), \quad (112)$$

³V této části se v zájmu stručnosti dopouštíme nepřesnosti tím, že nerozlišujeme funkce všech souřadnic \mathbf{x} a souřadnic vzdáleností od těžiště ξ . Vzhledem k invarianci jde jen o rozdíl v definičních oborech, který v tomto kontextu není důležitý.

⁴V tomto smyslu bychom mohli říci že, „nekonečna v obou integrálech jsou stejného řádu“.

kde funkce ψ_1, ψ_2, ψ_3 závisí na nastavitelných parametrech α a jsou to funkce jedné, respektive tří reálných proměnných, r_i značí vzdálenost i -tého atomu od těžiště,

$$r_i = \|\vec{x}_i - \vec{x}^t\|. \quad (113)$$

Díky Metropolisově algoritmu není třeba znát normalizace těchto funkcí. Dále všechny tři typy funkcí mají společný tvar

$$\psi_i = \exp(g_i), \quad (114)$$

kde g_i je obecně součet polynomu a logaritmu. Tento tvar je v [13] odvozen z rozvoje logaritmu vlnové funkce do řady a analýzy vlastností vlnových funkcí na různých délkových škálách pro modelové interakční potenciály.

4.2 Klasty He_n

Výpočty proběhly pro klasty helia se dvěma až sedmi atomy. Potenciál V je dán jako součet všech dvoučásticových příspěvků

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}). \quad (115)$$

Pro helium je jako dvoučásticový potenciál použitý Azizův potenciál, viz [14],

$$V_2(r) = \epsilon \left[A \exp(-\alpha \tilde{r} + \beta \tilde{r}^2) - \left(\frac{C_6}{\tilde{r}^6} + \frac{C_8}{\tilde{r}^8} + \frac{C_{10}}{\tilde{r}^{10}} \right) H(r) \right], \quad (116)$$

kde

$$H(\tilde{r}) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{D}{\tilde{r}} - 1\right)^2\right) & \text{pro } \tilde{r} \leq D \\ 1 & \text{pro } \tilde{r} \geq D \end{cases} \quad (117)$$

a

$$\tilde{r} = \frac{r}{r_m}, \quad (118)$$

s hodnotami konstant

$$\begin{aligned} r_m &= 2.962 \text{ \AA} \\ \epsilon &= 10.948 \text{ K} \\ D &= 1.4826 \\ \alpha &= 10.43329537 \\ \beta &= -2.27965105 \\ C_6 &= 1.36745214 \\ C_8 &= 0.42123807 \\ C_{10} &= 0.17473318 \\ A &= 1.8443101 \times 10^5 \end{aligned}$$

Potenciál V je dán jako součet přes dvoučásticové příspěvky

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{i < j} V(r_{ij}). \quad (119)$$

Tento potenciál splňuje předpoklady věty (2.1). Platí totiž, že $V_2 \in L^\infty(\mathbb{R})$. To plyne z konečnosti limit v nule a v nekonečnu a ze spojitosti V na intervalu $[c, \infty[$, kde $c \in \mathbb{R}$, $c > 0$ je libovolné. Z definice V a z vlastností normy pak plyne i $V \in L^\infty(\mathbb{R}^{3N})$.

Použité vlnové funkce jsou podle [15] dány jako

$$\psi_\alpha = \prod_{i < j} \psi_2(r_{ij}), \quad (120)$$

kde

$$\psi_2(r) = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_5}{r^5} + \frac{\alpha_2}{r^2} + \alpha_0 \log r + \alpha_1 r\right)\right). \quad (121)$$

Tyto vlnové funkce závisejí na vektoru parametrů $\vec{\alpha} = (\alpha_5, \alpha_2, \alpha_0, \alpha_1)$. Tvar použitých vlnových funkcí je dán částečně empiricky, částečně analýzou asymptotického chování systému, viz [15].

Pro tento potenciál se podařilo dosáhnout dobré shody s hodnotami uvedenými ve článku, viz tabulky. Hodnoty uváděné v tabulkách jsou vždy v násobcích ϵ . V tabulce 1 jsou hodnoty energie uvedené v článku [14], spočtené s hodnotami parametrů uvedenými v 2. Hodnoty E_p jsou hodnoty označené v článku za přesné. Porovnáním s tabulkou 3, kde jsou hodnoty energie spočtené metropolisovým algoritmem pro parametry z 2. V tabulce 4 uvádíme hodnoty parametrů spočtené diferenciální evolucí. Hodnoty energie pro tyto parametry jsou v rámci numerické přesnosti stejné jako v tabulce 3. Tato dobrá shoda v hodnotách energie mimo jiné ukazuje, že diferenciální evoluce se osvědčuje jako optimalizační algoritmus. Dále také umožňuje tvrdit, že použitá implementace výpočtu integrálu je bez faktických chyb.

Námi spočtené hodnoty energie jsou ale konsistentně vyšší než hodnoty uvedené v článku. Je tedy možné, že buď v našich výpočtech nebo ve výpočtech provedených pro v [15] je nějaká systematická chyba. V [15] bohužel nepopisují zvolený algoritmus výpočtu, pouze uvádějí, že použili Metropolisův algoritmus, takže podrobná analýza není možná. Z námi provedených numerických výpočtů nicméně plyne, že hodnoty energie vycházejí nižší pro výpočty s menším počtem kroků při integraci. Možným vysvětlením tedy může být to, že autoři [15] počítali právě s menším počtem kroků.

4.3 Klastry Ar_n

Celkový potenciál je opět dán součtem

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}). \quad (122)$$

Dvoučásticový potenciál je dán jako Lennardův-Jonesův potenciál, viz [15],

$$V_2(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (123)$$

kde

$$\epsilon = 119.4 \text{ K} \quad (124)$$

$$\sigma = 4.405 \text{ Å}. \quad (125)$$

Použité vlnové funkce jsou podle [15] dány jako

$$\psi_\alpha = \prod_{i < j} \psi_2^A(r_{ij}), \quad (126)$$

kde

$$\psi_2^A(r) = \exp \left(-\frac{1}{2} \epsilon_\nu \left[\left(\frac{\sigma_\nu}{r} \right)^{\eta_1} - \left(\frac{\sigma_\nu}{r} \right)^{\eta_2} \right] \right) \quad (127)$$

a $(\epsilon_\nu, \sigma, \eta_1, \eta_2)$ je vektor parametrů, které je třeba optimalizovat. Rozdílnost vlnových funkcí pro helium a pro argon je dána rozdílným chováním klastrů. Argon je blíže klasické limitě, takže lze očekávat, že hustota pravděpodobnosti by měla odpovídat klasickému rozdělení při malé konečné teplotě. Podrobnější diskuse je v [15]. Opět se podařilo k dobré shodě s článkem [15], viz tabulky 5 a 7 ve kterých jsou uvedeny hodnoty energie spočtené pro parametry vlnových funkcí z článku, uvedených v tabulce 6. Argon jsme použili pouze k testu správnosti implementace Metropolisova algoritmu. Diferenciální evoluci jsme již prověřili pro klastry helia.

4.4 Klastř He_n^+

Pro klastř He_n^+ je jako potenciál použita energie základního elektronového stavu, spočteného ze semiempirického modelu podle [18]. Explicitní předpis pro něj nebyl k dispozici, k implementaci pro naše výpočty byl dodán ve formě programové implementace v jazyce Fortran. V rámci této práce jsme provedly výpočty pro klastř složený ze tří atomů.

K dispozici nebyl žádný explicitní předpis pro tvar vlnové funkce a bylo tedy nutné vhodný tvar najít. O použitém potenciálu podle [18] víme⁵, že má minimum pro symetrickou lineární konfiguraci. Tedy pro takovou konfiguraci ve které leží všechny tři atomy na jedné přímce a prostřední leží ve středu úsečky, tvořené krajními.⁶ Vlnovou funkci základního stavu budeme chtít najít takovou, aby tento fakt respektovala a jí odpovídající hustota pravděpodobnosti byla vysoká právě pro konfigurace blízké lineární symetrické.

V provedených výpočtů vyplývá, že takové konfigurace nelze dosáhnout za použití dvoučásticových vlnových funkcí, které byly použity pro klastry helia a argonu, které preferují konfigurace blízké rovnostrannému trojúhelníku. K vlnové funkci je tedy třeba přidat jednočásticový nebo obecný vícečásticový příspěvek. Jako první krok byl vyzkoušen trojčásticový příspěvek, neboť v [18] je ukázáno, že právě trojčásticové příspěvky vedly ke konstrukci anizotropního potenciálu.

⁵A bylo to také numerickým výpočtem ověřeno

⁶Vzdálenost krajních jader od prostředního, 2.482 Å, je možné zjistit minimalizací potenciálu.

Testovány byly jednočasticové příspěvky

$$\psi_1^1(r) = \frac{1}{1 + \exp(\beta_1(r - \beta_2))}, \quad (128)$$

$$\psi_1^2(r) = \frac{\exp\left(\frac{\beta_5}{r^5} + \frac{\beta_2}{r^2} + \beta_0 \log r + \beta_1 r\right)}{1 + \exp(\beta_3(r - \beta_4))}, \quad (129)$$

kde β_i jsou parametry k optimalizaci. Tyto tvary jednočasticových funkcí jsou částečně převzaty z [16]. Použity byly v kombinaci s dvoučasticovými příspěvky použitými pro nenabitě helium. Nicméně ani s těmito funkcemi se nedařilo dosáhnout lineární struktury.

Jednočasticové příspěvky jsme tedy nepoužili a místo toho se rozhodli kombinovat dvoučasticové příspěvky s trojčasticovými. Jako nejvhodnější se dosud jeví tvar

$$\psi_3(r_1, r_2, r_3) = \exp\left(-\beta_1(r_1 + r_2 - r_3)^{\beta_2} + \text{sym}(x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3)\right), \quad (130)$$

kde sym je souhrnné označení pro zbylé dva členy vzniklé symetrickými záměnami.

5 Závěr

Práce se zabývá variačním Monte Carlo, jak po teoretické tak po implementační stránce. V první kapitole jsou uvedeny teoretické podklady pro variační Monte Carlo v kvantové mechanice a to jak z fyzikální tak z matematické strany. V druhé kapitole je popsána vlastní programová implementace. Program je napsán ve Fortran 95 s využitím modulární struktury. Ta je volena tak, aby bylo možné při dodržení popsaného rozhraní použít program pro různé systémy a použití různých vlnových funkcí.

Hlavním výsledkem této práce je výše zmíněný programový balík implementující variační Monte Carlo ve dvou krocích. Metropolisovým algoritmem jsou spočteny hodnoty funkcionálu energie a diferenciální evolucí jsou optimalizovány testovací vlnové funkce. Modulová struktura je zvolena tak, že do jednotlivých modulů jsou rozděleny části programu odpovídající interakčnímu modelu systému, testovacím vlnovým funkcím, numerické integraci a algoritmu pro optimalizaci vlnové funkce.

Byly úspěšně provedeny výpočty pro He_n pro $n = 2, \dots, 7$ a Ar_n pro $n = 2, \dots, 7$ s cílem ověřit správnost vlastní implementace a otestovat vhodnost diferenciální evoluce pro optimalizaci vlnových funkcí.

Byly provedeny výpočty pro He_n^+ pro $n = 3$ s dvojím cílem, navrhnout vhodné vlnové funkce pro nehomogenní systém s neizotropní interakcí a optimalizovat je pro silně vázaný trimer. (A následně je využít pro klastry větší velikosti skládající se z nabitého jádra He_2^+ či He_3^+ a slabě vázaných neutrálních atomů.)

V plánu je pokračovat v rozvoji programu. V bližší perspektivě ho rozšířit o výpočet základního stavu He_3^+ , He_4^+ a větších a tyto výsledky pak použít pro výpočet fotoabsorbčního spektra He_3^+ , He_4^+ při $T = 0 \text{ K}$ a porovnat tyto výsledky s experimenty. Ve vzdálenější perspektivě se pak nabízí propojení programu s knihovnamí pro kvantověmechanické metody výpočty s cílem plně kvantových výpočtů jdoucích nad rámec semiempirických modelů.

6 Reference

- [1] J. Lukeš, *Úvod do funkcionální analýzy*, Praha: Karolinum, 2011.
- [2] T. Frankel, *The Geometry of Physics - An introduction*, Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [3] J. Formánek, *Úvod do kvantové teorie*, Praha: Academia, 2004.
- [4] J. Blank, P. Exner, M. Havlíček *Lineární operátory v kvantové fyzice*, Praha: Karolinum, 1993.
- [5] E. H. Lieb, M. Loss, *Analysis*, Providence, Rhode Island: American Mathematical Society, 2001.
- [6] J. S. Liu, *Monte Carlo Strategies in Scientific Computing*, New York: Springer-Verlag, 2001.
- [7] M. Brdička, A. Hladík *Teoretická mechanika*, Praha: Academia, 1987
- [8] W. Rudin, *Analýza v reálném a komplexním oboru*, Praha: Academia 2003
- [9] M. Lewerenz, *Monte Carlo Methods: Overview and Basics*, Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Jülich: 2002
- [10] K. Zvára, J. Štěpán, *Pravděpodobnost a matematická statistika*, Praha: Matfyzpress 2002
- [11] V. Dupač, M. Hušková, *Pravděpodobnost a matematická statistika*, Praha: Karolinum, 2005
- [12] C. Soize, *The Fokker-Planck Equation for Stochastic Dynamical Systems and Its Explicit Steady State Solutions*, Singapore: World Scientific 1994
- [13] A. Mushinski, M. P. Nightingale *Many-body trial wave functions for atomic systems and ground states of small noble gas clusters*, J. Chem. Phys. 101 (10) , American Institute of physics 1994
- [14] Ronald A. Aziz , Frederick R.W. McCourt, Clement C.K. Wong *A new determination of the ground state interatomic potential for H₂*, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 61:6, 1987
- [15] S. W. Rick, D. L. L. Lynch, J. D. Doll *A variational Monte Carlo study of argon, neon and helium clusters*, J. Chem. Phys. 95 (5), American Institute of Physics 1991
- [16] C. A. Brindle, M. R. Prado, K. C. Janda, N. Halberstadt, M. Lewerenz *Structure and stability of Ne+He_n : Experiment and diffusion quantum Monte Carlo theory with "on the fly" electronic structure* The Journal of Chemical Physics 123, 064312 (2005)
- [17] I. T. Dimov, *Monte Carlo methods for applied scientists*, Singapore: World Scientific, 2008

- [18] K. Oleksy, F. Karlický, R. Kalus *Structures and energetics of helium cluster cations: Equilibrium geometries revisited through the genetic algorithm approach*, The Journal of chemical physics 133, 164314 (2010)
- [19] P. J. Knowles, J. M. Murrell, E. J. Hodge, *An n -valued representation of He_n^+ potentials*, Mol. Phys. 85, 243 (1995)

A Přílohy

A.1 Hlavičky funkcí

Zde uvádíme hlavičky těch funkcí, které jsme popsali v sekci 3.1.

```

pure real(8) function norm2(x)
  !pocita druhou mocninu euklidovske normy
  implicit none
  real(8), dimension(dimenze), intent(in) :: x !vstupni vektor
end function norm2

pure function relative_distance(XX)
  !pocita matici vzajemnych vzdalenosti ze vstupniho pole souradnic
  implicit none
  real(8), dimension(pocet,dimenze), intent(in) :: xx !matice souradnic jednotlivych vektoru
  real(8), dimension(pocet,pocet) :: relative_distance !vystupni matice vzajemnych vzdalenosti
end function relative_distance

```

Výpis 1: Modul `global_vmc`

```

subroutine my_random_number(x)
  !zapise do x nahodne cislo v intervalu ]0,1[ s uniformi hustotou pravepodobnosti
  implicit none
  real(8) :: x !
  call random_number(x)
end subroutine my_random_number

integer function random_int(limit)
  !vrati nahodne cislo z [1,..., limit], specificky uzitecne pri vyberu nahodneho indexu vektoru
  implicit none
  integer :: limit
end function random_int

function nahodna_konfigurace(limit)
  !vrati nahodnou konfiguraci (pocet) castic
  !vsechny souradnice jsou z intervalu ]-limit, limit[
  implicit none
  real(8), intent(in) :: limit
  real(8), dimension(pocet,dimenze) :: nahodna_konfigurace !
end function nahodna_konfigurace

```

Výpis 2: Modul `random_vmc`

```

pure real(8) function psi_reduced(RR,alpha,k)
  !pocita tu cast vlnove funkce, která závisi na poloze castice o indexu k
  implicit none
  integer, intent(in) :: k !index castice
  real(8), dimension(d.alpha), intent(in) :: alpha !vektor parametru vlnove funkce
  real(8), intent(in), dimension(pocet,pocet) :: RR !matice vzajemnych vzdalenosti
end function psi_reduced

pure real(8) function psi_diff_grad(RR,alpha,XX)
  !vypocet norm(grad log psi)**2, tj. kinetické casti lokální energie

```

```

real(8), dimension(pocet,pocet), intent(in) :: RR !matice vzajemnych vzdalenosti
real(8), dimension(d.alpha), intent(in) :: alpha !vektor parametru vlnove funkce
real(8), dimension(pocet,dimenze), intent(in) :: XX !matice souradnic jednotlivych vektoru
end function psi_diff_grad

```

Výpis 3: Modul wave

```

pure real(8) function V_cluster(XX)
  !Potencialni energie klastru
  implicit none
  real(8), dimension(pocet,dimenze), intent(in) :: XX !matice souradnice jednotlivych vektoru
end function V_cluster

```

Výpis 4: Modul potencial

```

subroutine metropolis(limit,pocet_zahozeni,pocet_sweepu,a_min,a_max,alpha,E,E2)
  !pocita stredni hodnotu lokalni energie metropolisovym algoritmem
  !vysledne hodnoty energie a variance zapise do E a E2
  implicit none
  real(8), intent(in) :: limit ! pocatecni delka maximalniho kroku pri navrhov nove polohy prvku
  integer, intent(in) :: pocet_zahozeni !pocet kroku algoritmu, ktere slouzi k ekvilibrizaci
  integer, intent(in) :: pocet_sweepu !pocet kroku algoritmu, ktere slouzi k vypoctu
  real(8), intent(in) :: a_min, a_max !chteny minimalni a maximalni pomer prijatych konfiguraci
  metropolisova algoritmu
  real(8), dimension(d.alpha), intent(in) :: alpha !vektor parametru pro vlnove funkce
  real(8) :: E !do teto promenne je zapsana spoctena hodnota energie
  real(8) :: E2 !do teto promenne je zapsana spoctena hodnota variance energie
end subroutine metropolis

```

Výpis 5: Modul integrace

```

function diff_evolve_metropolis(n, pocet_iteraci ,F,CR,limit,pocet_zahozeni,pocet_sweepu,a_min,
  a_max)
  !optimalizace diferencialni evoluci, vraci nejlepsiho agenta
  implicit none
  !parametry, ktere jsou predavany funkci metropolis
  real(8), intent(in) :: limit
  real(8), intent(in) :: a_min, a_max
  integer, intent(in) :: pocet_zahozeni, pocet_sweepu
  !parametry evolve
  integer, intent(in) :: n !pocet agentu v populaci
  integer, intent(in) :: pocet_iteraci !pocet iteraci, resp. vytvoreni novych generaci
  real(8), intent(in) :: F, CR !parametry evolve
  real(8), dimension(d.alpha) :: diff_evolve_metropolis
end function diff_evolve_metropolis

```

Výpis 6: Modul evolve

A.2 Tabulky

Zde uvádíme tabulky s výsledky.

N	V	T	E	E_p
2	-0.0090(1)	0.0090(1)	-0.00010(2)	-0.00015
3	-0.1701(1)	0.1593(2)	-0.0109(1)	-0.001071(3)
4	-0.3773(6)	0.3284(6)	-0.0489(2)	-0.04870(2)
5	-0.7972(6)	0.6826(7)	-0.1146(1)	-0.1148(2)
6	-1.147(1)	0.946(2)	-0.2016(2)	-0.2047(3)
7	-1.708(2)	1.400(2)	-0.3089(4)	-0.3175(4)

Tabulka 1: Výsledky helium - člankové hodnoty energie

N	$\alpha_5[\sigma]$	$\alpha_2[\sigma]$	α_0	$\alpha_1[\sigma^{-1}]$
2	1.164	0.221	2.0	0.05
3	1.164	0.161	1.0	0.40
4	1.144	0.040	0.667	0.40
5	1.144	0.120	0.5	0.45
6	1.144	0.100	0.4	0.40
7	1.144	0.161	0.333	0.40

Tabulka 2: Výsledky - helium člankové hodnoty parametrů

N	V_{moje}	T_{moje}	E_{moje}
2	-0.0093507	0.009235	-0.000115
3	-0.1708	0.1599	-0.0109
4	-0.3800	0.3311	-0.0488
5	-0.8026	0.6886	-0.1139
6	-1.1488	0.9478	-0.2009
7	-1.7104	1.4021	-0.3082

Tabulka 3: Výsledky helium - vlastní hodnoty hodnoty energie

N	$\alpha_5[\sigma]$	$\alpha_2[\sigma]$	α_0	$\alpha_1[\sigma^{-1}]$
2	1.163	0.220	1.8	0.06
3	1.162	0.163	1.1	0.38
4	1.142	0.040	0.663	0.40
5	1.143	0.121	0.6	0.45
6	1.145	0.105	0.5	0.42
7	1.143	0.159	0.2	0.38

Tabulka 4: Výsledky - vlastní hodnoty parametrů

N	$V[\epsilon]$	$T[\epsilon]$	$E[\epsilon]$	$E_p[\epsilon]$
2	-0.91354(8)	0.06828(9)	-0.84527(2)	-0.8485(8)
3	-2.7758(5)	0.2384(5)	-2.5374(3)	-2.555(5)
4	-5.555(4)	0.4828(5)	-5.0726(6)	-5.113(4)
5	-8.358(3)	0.709(3)	-7.649(3)	-7.791(3)
6	-11.690(2)	0.935(2)	-10.756(2)	-10.882(2)
7	-15.16(2)	1.233(4)	-13.93(2)	-14.183(2)

Tabulka 5: Výsledky argon - článkové hodnoty energie

N	ϵ_ν	$\sigma_\nu[\sigma]$	η_1	η_2
2	70.0	0.858	9	1
3	79.0	0.858	9	1
4	79.0	0.859	9	1
5	44.0	0.942	9	3
6	44.0	0.923	9	2
7	41.0	0.964	9	4

Tabulka 6: Výsledky argon- článkové hodnoty parametrů

N	E
2	-0.8225
3	-2.5532
4	-4.9835
5	-7.4725
6	-10.6764
7	-13.7523

Tabulka 7: Výsledky argon - článkové hodnoty energie